

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-124403

(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl.

C08F 2/48
// C07D207/448

(21)Application number : 10-079678

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 26.03.1998

(72)Inventor : SAKURAI MIYA
MIYAGAWA ATSUSHI
YONEHARA YOSHITOMO
ISHIKAWA HIDENORI
TAKAHASHI KATSUJI

(30)Priority

Priority number : 09126970
09218770
09222402Priority date : 16.05.1997
13.08.1997
19.08.1997

Priority country : JP

JP

JP

(54) ACTIVATING ENERGY RAY CURING COMPOSITION CONTAINING MALEIMIDE DERIVATIVE AND CURING OF THE SAME COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition useful as various coating materials, a surface treating agent, a forming material, a laminated plate, an adhesive, a tacky agent, a binder, etc., by containing a maleimide derivative having a specific structure.

SOLUTION: This objective composition is obtained by containing a maleimide derivative expressed by the formula [(m), (n) are each 1-5, R11 and R12 are each a hydrocarbon group such as an alkylene, a cycloalkyl, an arylalkylene, etc.; G1 and G2 are each an ester bond expressed as COO, OCO; R2 is a (poly) ether linkage chain or a (poly)ester linkage chain, in which an organic group such as an alkylene, an aryl, etc., is bonded with an ether bond or an ester bond and having 100-100000 mean molecular weight]. The maleimide derivative is obtained e. g. by synthesizing from a maleimide compound having carboxyl group and a compound capable of reacting with the carboxyl group such as a polyol, while dehydrating under an atmospheric pressure or a reduced pressure at a room temperature to 150° C, and using a catalyst.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 2 4 4 0 3

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 5 月 1 1 日

(51) Int. Cl. °

C08F 2/48

// C07D207/448

識別記号

庁内整理番号

F I

C08F 2/48

C07D207/448

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 O L (全 4 2 頁)

43

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 7 9 6 7 8
(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 2 6 日
(31) 優先権主張番号 特願平 9 - 1 2 6 9 7 0
(32) 優先日 平 9 (1 9 9 7) 5 月 1 6 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平 9 - 2 1 8 7 7 0
(32) 優先日 平 9 (1 9 9 7) 8 月 1 3 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平 9 - 2 2 2 4 0 2
(32) 優先日 平 9 (1 9 9 7) 8 月 1 9 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 8 8 6
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号
(72) 発明者 桜井 美弥
千葉県佐倉市大崎台 1 - 2 8 - 1 - A - 2
1 2
(72) 発明者 宮川 篤
千葉県四街道市美しが丘 2 - 3 - 1
(72) 発明者 米原 祥友
千葉県佐倉市千成 1 - 1 - 1
(72) 発明者 石川 英宣
千葉県市原市若宮 6 - 5 - 4
(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

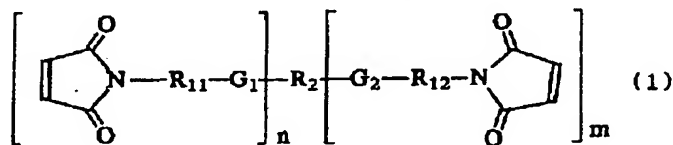
(54) 【発明の名称】 マレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物及び該活性エネルギー線硬化性組成物の硬化方法

(57) 【要約】

【課題】 光重合開始剤を使用せず、かつ実用的な光強度、光照射量で硬化する光硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 下記 (1) 一般式 (1) で表されるマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。

【化 1】



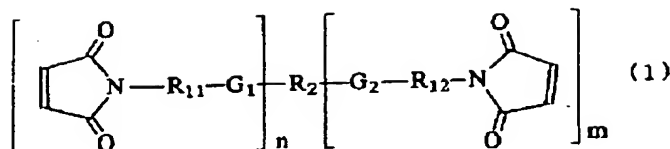
(m 及び n : 1 ~ 5 の整数、m + n : 6 以下、R₁₁、R₁₂ : アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、シクロアリールアルキル基、G₁、G₂ : エテル結合、R₁ : ①直鎖アルキル基、②分枝アルキル基、③水酸基を有するアルキル基、④シクロアルキル基、⑤アリール基又

は⑥アリールアルキル基が (a) エテル結合又は (b) エステル結合で結ばれた平均分子量 100 ~ 100,000 の (A) (ホリ) エテル連結鎖又は (B) (ホリ) エステル連結鎖)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)

【化 1】



(式中、m及びnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nが6以下である。R₁₁及びR₁₂は、各々独立して、①アルキレン基、②シクロアルキレン基、③アリールアルキレン基及び④シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。G₁及びG₂は各々独立して-COO-又は-O-CO-で表わされるエステル結合を表わす。R₁は、①直鎖アルキレン基、②分枝アルキレン基、③水酸基を有するアルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基及び⑥アリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基が(a)エーテル結合及び(b)エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量100～100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖又は(B)(ポリ)エステル連結鎖を表わす。)で表わされるマレイミド誘導体を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 2】 R₁が、①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基、③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基及び/又は④アリール基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖であるマレイミド誘導体を含有する請求項1記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 3】 R₁が、①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基又は③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖であるマレイミド誘導体を含有する請求項1記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 4】 R₁が、①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基、③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基及び/又は④アリール基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル連結鎖であるマレイミド誘導体を含有する請求項1記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 5】 R₁が、①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基又は③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル連結鎖であるマレイミド誘導体を含有する請求項1記載の活性エネルギー線硬化

性組成物。

【請求項 6】 (1) 請求項1記載の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体及び(II)マレイミド基と共重合性を有する化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 7】 マレイミド基と共重合性を有する化合物が①アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物及び②ビニルエーテル基を有する化合物から成る群から選ばれる1種以上の化合物である請求項6記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 8】 アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物が、(A-1)(ポリ)エステル(メタ)アクリレート、(A-2)ウレタン(メタ)アクリレート、(A-3)エポキシ(メタ)アクリレート、(A-4)(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート、(A-5)アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート、(A-6)芳香環を有する(メタ)アクリレート及び(A-7)脂環構造を有する(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる1種以上の化合物である請求項7記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 9】 ビニルエーテル基を有する化合物が、

(B-1)他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いアルキルビニルエーテル、(B-2)他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いシクロアルキルビニルエーテル、又は(B-3)ビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル環及び芳香族環から成る群から選ばれる少なくとも一つと、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテルから成る群から選ばれる1種以上の化合物である請求項7記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 10】 請求項1～9のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物に、光重合開始剤の不存在下にて活性エネルギー線を照射することによって該活性エネルギー線硬化性組成物を重合させることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物の硬化方法。

【請求項 11】 活性エネルギー線が紫外線である請求項10記載の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種コーティング材、表面処理剤、成形材料、積層板、接着剤、粘着剤、バインダー等に有用な活性エネルギー線硬化性組成物に関し、さらに詳しくは、光重合開始剤の不存在下で実用的な照射量の紫外線によって硬化するマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物及び該活性エネルギー線硬化性組成物の硬化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外線や可視光線などの活性エネルギー線により重合する活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化が速いという利点を有し、塗料、印刷インキ、接着剤、コーティング剤等に広く利用されている。しかしながら、従来の活性エネルギー線硬化性組成物は、それら単独では重合が開始しないため、光重合開始剤を併用する必要がある。光重合開始剤は、その添加量を増やすと、硬化が速く進行するため、添加量が多めになる傾向にある。

【0003】光重合開始剤は、光を効率的に吸収するために、一般的に芳香環を有する化合物が用いられており、配合物又は熱により、硬化物が黄変しやすい、という問題点を有している。また、光重合開始剤は、各種の活性エネルギー線硬化性モノマー及び／又はオリゴマーに溶解させて、重合反応を効率的に開始させる必要性から、通常、低分子量化合物が使用されている。低分子量の光重合開始剤は、蒸気圧が高く、常温～150℃の状態では、悪臭を発生するものが多い。活性エネルギー線の光源の一つである紫外線ランプからは、紫外線以外に赤外線も発生するため、多数の紫外線ランプを連続的に並べて照射すると、活性エネルギー線硬化性組成物が、かなり加温される結果、光重合開始剤による悪臭が発生し、作業環境が悪くなる欠点があった。

【0004】また、光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物からなる硬化物中には、未反応の光重合開始剤、あるいは、光重合開始剤の分解物が残存するので、この硬化物に光又は熱が作用した際に、硬化物が黄変したり、悪臭を発生するという問題点もあった。特に、感熱ヘッド等の高温体が接触する場合は、硬化物から悪臭の発生が顕著になる。また、光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物からなる硬化物は、水中等に放置すると、未反応の光重合開始剤等がブリードするため、食品包装用材料としての使用は不适当であった。

【0005】これら光重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化性組成物の欠点を改良するために、光重合開始剤を含まない活性エネルギー線硬化性組成物として、例えば、特開昭58-89609号公報には、重合性不飽和アクリル基を有する重合体及び有機溶剤可溶型スチレン含有アクリル系熱可塑性樹脂を含む硬化性組成物が、特開平1-272676号公報及び特開平1-27267

7号公報には、メタクリレート系単量体及び／又はアクリル酸メチルの共重合体と光重合性単量体を含む光重合性接着剤組成物が、それぞれ提案されている。

【0006】さらに、特開平6-298817号公報及び「ポリマー・プレプリント (Polymer Preprints)」第37巻第348～349頁(1996年)には、マレイミド化合物を電子受容体として用い、電子供与体と組み合わせて形成される電荷移動錯体を経由する光重合方法が開示されている。

【0007】また、マレイミド誘導体が光重合することは、「ポリマー・レターズ (Polymer Letters)」第6巻第883～888頁(1968年)に報告されている。その後、特開昭61-250064号公報、特開昭62-64813号公報及び特開昭62-79243号公報等には、マレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物が開示されている。しかしながら、これらの公知文献には、アルキルマレイミド、アリールマレイミドが用いられており、これらの化合物は、光開始剤的機能が弱く、実質的には光重合開始剤を併用する必要があった。

【0008】一方、ペンダント型マレイミドが光架橋〔2+2〕の光環化二量化反応)することは知られており、例えば、特開昭49-58196号公報、特開昭50-123138号公報及び特開昭51-47940号公報には、側鎖に α -アリールマレイミド基を有する光架橋可能な重合体が、特開昭52-988号公報及び特開昭55-160010号公報には、アルキル置換基を有する側鎖型マレイミド基を有する重合体がそれぞれ開示されている。これらのペンダント型マレイミドは、光重合による線状ポリマーの形成等には応用できず、例えば、印刷原版の作製等における重合体の架橋に伴う不溶化目的に利用されている。また、これらのペンダント型マレイミドは、その架橋二量化反応に際し、数十秒～数分を要し、また、過剰の照射量を必要とする、という問題点を有していた。

【0009】更に、「ポリメリック マテリアルズ サイエンス アンド エンジニアリング (Polymer Materials Science and Engineering)」第72巻第470～472頁(1995年)や「第4回フュージョンUV技術セミナー」第43～77頁(1996年)には電子受容体としてマレイミド誘導体、電子供与体としてビニルエーテルを利用する方法が報告されている。それらの文献には、光開始剤不存在下で重合反応性を示すものとして、1,4-ビス(ビニルオキシメチル)シクロヘキサノールとシクロヘキシルマレイミドとの組み合わせから成る光重合性組成物、あるいは4-ヒドロキシブチルビニルエーテルとヒドロキシアリールマレイミドとの組み合わせから成る光重合性組成物が記載されている。しかし、これらの組成物は、反応が進行するものの、硬化塗膜を形成しない、という問題点を有していた。

6以下の整数となる化合物が好ましい。

【0024】 R_{11} 及び R_{12} は、各々独立して、①アルキレン基、②シクロアルキレン基、③アリールアルキレン基及び④シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。ここで、アルキレン基は直鎖状であっても、分岐状であってもよく、また、アリールアルキレン基あるいはシクロアルキルアルキレン基は、各々、主鎖又は分枝鎖にアリール基又はシクロアルキル基を有しても良い。

【0025】 R_{11} 及び R_{12} の具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチル基の如き分岐アルキル基を有するアルキレン基；シクロベンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；ベンジレン基、2,2-ジフェニルトリメチレン基、1-フェニルエチレン基、1-フェニルテトラエチレン基、2-フェニルテトラエチレン基の如き主鎖又は側鎖にアリール基を有するアリールアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基、2-シクロヘキシルテトラエチレン基の如き主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルキレン基、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0026】 R_2 は、①直鎖アルキレン基、②分枝アルキレン基、③水酸基を有するアルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基及び⑥アリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基が(a)エーテル結合及び(b)エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量100~100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖又は(B)(ポリ)エステル連結鎖を表わす。 R_2 は、これらの連結鎖が繰り返しの一単位となって繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖であっても良い。

【0027】 R_2 を表わす連結鎖を具体的に示すと、例えば、

(a)炭素原子数1~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100~100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オール残基が

ら構成される連結鎖：

【0028】(b)炭素原子数1~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100~100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オール残基から構成される連結鎖：

【0029】(c)炭素原子数1~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100~100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールとジヘキサカルボン酸(以下、ポリカルボン酸と略記する)とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルから構成される連結鎖：

【0030】(d)炭素原子数1~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及びエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100~100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールとポリカルボン酸とをエステル化して得られる末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エステル(ポリ)オール}エステルから構成される連結鎖：

【0031】(e)炭素原子数1~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100~100,000の(ポリ)エポキシドを開環して得られる連結鎖：などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】上記の連結鎖(a)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、などが挙げられ、これ

9.

らの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。さらに、上記の連結鎖 (a) を構成する (ポリ) エーテル (ポリ) オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレングリコール、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル (ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物) の如き多価水酸基化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】上記の連結鎖 (b) を構成する (ポリ) エステル (ポリ) オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類、あるいはエチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、 ϵ -カプロラクトン変性物、 γ -ブチロラクトン変性物、 δ -バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル (ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物) の如き多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンの如き多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】上記の連結鎖 (c) を構成する末端がポリカルボン酸である (ポリ) カルボン酸 [(ポリ) エーテル (ポリ) オール] エステルとしては、例えば、(1) コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンベンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサン鳥カ

10

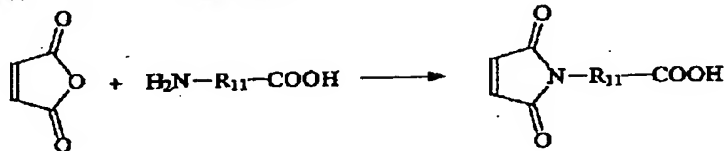
ルボン酸の如きポリカルボン酸と、(2) 上記 (a) で示した (ポリ) エーテル (ポリ) オールとのエステル化で得られる末端がポリカルボン酸である (ポリ) カルボン酸 [(ポリ) エーテル (ポリ) オール] エステルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】上記の連結鎖 (d) を構成する末端がポリカルボン酸である (ポリ) カルボン酸 [(ポリ) エステル (ポリ) オール] エステルとしては、例えば、(1) コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンベンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサン鳥カルボン酸の如きジヘキサカルボン酸と、(2) 上記 (b) に示した (ポリ) エステル (ポリ) オールとのエステル化で得られる、末端がポリカルボン酸である (ポリ) カルボン酸 [(ポリ) エステル (ポリ) オール] エステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】上記の連結鎖 (e) を構成する (ポリ) エポキシドとしては、例えば、(メチル) エピクロルヒドリンと、ビスフェノール A やビスフェノール F 及びそのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；(メチル) エピクロルヒドリンと、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール F、それらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂；フェノール、ビスフェノールなどと (メチル) エピクロルヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸又はピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；(ポリ) エチレングリコール、(ポリ) プロピレングリコール、(ポリ) ブチレングリコール、(ポリ) テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの脂肪族多価アルコールや、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジルエーテル；グリシジル (メタ) アクルレートやメチルグリシジル (メタ) アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの

如き脂肪族エポキシ樹脂、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】これらの中でも、 R_1 は、(1) ①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基、③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基及び／又は④アリール基を含む繰返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖、又は、(2) ①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基、③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基及び／又は④アリール基を含む繰返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖であることが好ましく、中でも特に、(3) ①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基又は③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基を含む繰返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖、又は、(4) ①炭素原子

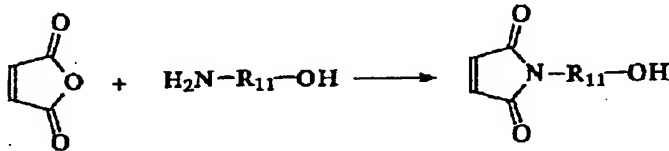


【0041】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノカルボン酸とから、公知の技術【例えば、デー・エイチ・ライヒ (D. H. Rich) ら、「ジャーナル・オブ・メディカル・ケミストリー (Journal of Medical Chemistry)」第18巻、第1004～1010頁(1975年)参照】を用いて合成することができる。

【0042】また、ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)は、例えば、反応式

【0043】

【化4】



【0046】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノアルコールとから、公知の技術(例えば、米国特許第2526517号明細書、特開平2-268155号公報参照)などを用いて合成することができる。

【0047】上記反応で用いられる1級アミノカルボン酸としては、例えば、アスパラギン、アラニン、β-アラニン、アルギニン、イソロイシン、グリシン、グルタミン、トリプトファン、トレオニン、バリン、フェニルアラニン、ホモフェニルアラニン、α-メチルフェニルアラニン、リジン、ロイシン、シクロロイシン、3-アミノプロピオン酸、α-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノカプロン酸、7-アミノ

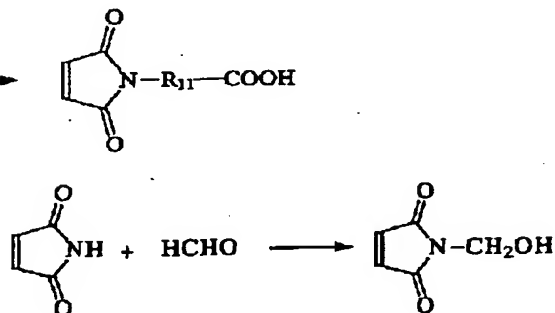
数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基又は③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基を含む繰返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル連結鎖であることが好ましい。

【0038】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に用いられる一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体は、例えば、(a)カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(a-2)とから、あるいは(b)ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)と、カルボキシル基を有する化合物(b-2)とから、公知の技術を用いて合成することができる。

【0039】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)は、例えば、反応式

【0040】

【化3】



【0044】で示されるように、マレイミドとホルムアルデヒドとから、あるいは、反応式

【0045】

【化5】

ヘプタン酸、2-アミノカプリル酸、3-アミノカプリル酸、6-アミノカプリル酸、8-アミノカプリル酸、2-アミノノナン酸、4-アミノノナン酸、9-アミノノナン酸、2-アミノカプリン酸、9-アミノカプリン酸、10-アミノカプリン酸、2-アミノウンデカン酸、10-アミノウンデカン酸、11-アミノウンデカン酸、2-アミノラウリン酸、11-アミノラウリン酸、12-アミノラウリン酸、2-アミノトリデカン酸、13-アミノトリデカン酸、2-アミノミスチン酸、14-アミノミスチン酸、2-アミノペンタデカン酸、15-アミノペンタデカン酸、2-アミノバルミチン酸、16-アミノバルミチン酸、2-アミノヘプタデ

カン酸、17-アミノヘプタデカン酸、2-アミノステアリン酸、18-アミノステアリン酸、2-アミノエイコサノン酸、20-アミノエイコサノン酸、アミノシクロヘキサンカルボン酸、アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-3-プロピオン酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、などが挙げられるが、これに限定されるものではなく、1級アミノカルボン酸であれば、いずれも使用できる。また、ピロリドン、 δ -バレルラクタム、 ϵ -カプロラクタムの如きラクタム類を使用することもできる。

【0048】上記反応で用いられる1級アミノアルコールとしては、例えば、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチルチオール-1-ブタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、(1-アミノシクロペンタン)メタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、2-アミノ-1-ヘキサノール、7-アミノ-1-ヘプタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、4-アミノ-1-ピペラジンエタノール、2-アミノ-1-フェニルエタノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、1-アミノメチル-1-シクロヘキサノール、アミノトリメチルシクロヘキサノール、などが挙げられるが、これに限定されるものではなく、1級アミノアルコールであれば、いずれも使用できる。

【0049】カルボキシル基と反応する化合物(a-2)としては、例えば、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及び/又はエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100~1,000、000の2~6官能のポリオール又はポリエポキシド、などが挙げられる。

【0050】ヒドロキシル基と反応する化合物(b-2)としては、例えば、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及び/又はエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100~1,000、000の1分子中に2~6個のカルボキシル基、エーテル結合及び/又はエステル結合を有するジヘキサカルボン酸、などが挙げられる。

【0051】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(a-2)の一つであるポリオールとの反応は、特に限定されないが、公知の技術【例えば、シー・イー・リッヒベル

グ(C. E. Rehberg)ら、「オーガニック・シンセシス・コレクティブ・ボリューム(Org. Synth. Collective Volume)」第III巻、第46頁(1955年)参照]を用いて、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0052】この反応は、常圧又は減圧下で、室温~150℃の温度範囲で脱水しながら行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、硫酸、燐酸、メタスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、強酸性陽イオン交換樹脂の如きの酸触媒、などが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して0.01~10重量%の範囲が好ましい。

【0053】また、この反応は、反応溶剤として、水と共沸する有機溶剤を用いることができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、ベンゼン、酢酸ブチル、酢酸エチル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、などが挙げられる。

【0054】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(a-2)の一つであるポリエポキシドとの反応は、特に限定されないが、公知の技術【例えば、特開平4-228529号公報参照]を用いて、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0055】この反応は、室温~150℃の温度範囲で行ない、触媒を使用することが望ましい。触媒としては、例えば、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類、テトラメチルアンモニウムクロリド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミドの如き4級アンモニウム塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、トリブチルアミンの如きアミン類、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンの如きホスフィン類、ジブチル錫ラウレート、の如きラウリン酸エステル類、酢酸カリウム、第3リン酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウムの如き塩基性アルカリ金属塩類、ナトリウムメチラート、カリウムエチラートの如きアルカリ金属アルコラート類や陰イオン交換樹脂、などが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して10~10,000ppmの範囲が好ましい。

【0056】また、この反応では、反応溶剤として各種活性水素を含有しない有機溶剤を使用することができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン、クメン、キシレンの如き芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン類；ギ酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチルの如きエステル類、などが挙げられる。

【0057】ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)と、カルボキシル基を有する化合物(b-2)との反応は、特に限定されないが、公知の技術【例

えば、シー・イー・リッヒベルグ (C. E. Rehberg)、「オーガニック・シンセシス・コレクティブ・ボリューム (Org. Synth. Collective Volume)」第 III 巻、第 4 6 頁 (1955 年) 参照] を用いて、前記一般式 (1) で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0058】この反応は、常圧又は減圧下で、室温～150℃の温度範囲で脱水しながら行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、硫酸、燐酸、メタスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、強酸性陽イオン交換樹脂の如き酸触媒、などが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して 0.01～10 重量% の範囲が好ましい。

【0059】この際、反応溶剤として、水と共沸する有機溶剤を用いることができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、ベンゼン、酢酸ブチル、酢酸エチル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、などが挙げられる。

【0060】また、上記いずれの反応においても、マレイミド基のラジカル重合を抑制する目的で、ラジカル重合禁止剤を使用することが望ましい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、1er1-ブチルハイドロキノン、メトキノン、2, 4-ジメチル-6-le1-ブチルフェノール、カテコール、1er1-ブチルカテコールの如きフェノール系化合物；フェノチアジン、p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミンの如きアミン類；ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅の如き銅錯体、などが挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独で用いることも、2 種以上の併用して用いることもできる。重合禁止剤の添加量は、全仕込量に対して 10～100,000 ppm の範囲が好ましい。

【0061】カルボキシル基と反応する化合物 (a-2) として使用するポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；

【0062】エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフラン

の共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル反応化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル反応化物である芳香族ポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類；アクリルポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基化合物；上記の多価水酸基含有化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基含有化合物；上記の多価水酸基含有化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基含有化合物；グリセリンの如き多価水酸基化合物と、動物、植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、一分子中に 2～6 個の水酸基を有するポリオールであれば、いずれも使用することができる。

【0063】カルボキシル基と反応する化合物 (a-2) として使用するポリエポキシドとしては、例えば、(メチル) エピクロルヒドリンと、ビスフェノール A、ビスフェノール F、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；(メチル) エピクロルヒドリンと、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール F、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂；フェノール、ピフェノールなどと (メチル) エピクロルヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；(ポリ) エチレングリコール、(ポリ) プロピレングリコール、(ポリ) ブチレングリコール、(ポリ) テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの脂肪族多価アルコール、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸の如きカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジルエーテル；グリシジル (メタ) アクルレート

やメチルグリシジル(メタ)アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの如き脂肪族エポキシ樹脂、などが挙げられる。

【0064】カルボキシル基を有する化合物(b-2)として使用する1分子中に2~6個のカルボキシル基、エーテル結合及びエステル結合を有するジヘキサカルボン酸としては、例えば、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸の如きジカルボン酸、又は上記ジカルボン酸と、上記ポリオールとをエステル化して得られる一般式(2)

【0065】

【化6】



【0066】(式中、X'はジカルボン酸残基、Y'はポリオール残基を表わし、nは1~5の整数を表わす。)で表わされるポリカルボン酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0067】以上、説明した製法により、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に用いられる一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を得ることができるが、本発明に用いる化合物の製法は、これらに限定されるものではない。

【0068】本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物には、マレイミド基と共重合性を有する化合物を併用することもできる。そのようなマレイミド基と共重合性を有する化合物は、具体的には、種々の不飽和二重結合を有する化合物であり、そのような化合物としては、例えば、前記一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体以外のマレイミド誘導体、(メタ)アクリロイル誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエーテル誘導体、カルボン酸ビニル誘導体、スチレン誘導体、不飽和ポリエステル、などが挙げられる。

【0069】一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体以外のマレイミド誘導体としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ペンチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、2-マレイミドエチル-エチルカーボネート、2-マレイミドエチル-イソプロピルカーボネート、N-エチル-(2-マレイミドエチル)カーボネートの如き単官能脂肪族マレイミド類；N-シクロヘキシルマレイミドの如き脂環式単官能マレイミド類；N-フェニルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2-エチルフェニル

マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-2-クロロフェニルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、の如き芳香族単官能マレイミド類；N,N'-メチレンビスマレイミド、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-トリメチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-ドデカメチレンビスマレイミド、ポリプロピレングリコール-ビス(3-マレイミドプロピル)エーテル、テトラエチレングリコール-ビス(3-マレイミドプロピル)エーテル、ビス(2-マレイミドエチル)カーボネートの如き脂肪族ビスマレイミド類；

【0070】1,4-ジマレイミドシクロヘキサン、イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)の如き脂環式ビスマレイミド；N,N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、N,N'-(4,4'-ジフェニルオキシ)ビスマレイミド、N,N'-p-フェニレンビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-2,4-トリレンビスマレイミド、N,N'-2,6-トリレンビスマレイミド、N,N'-[4,4'-ビス(3,5-ジメチルフェニル)メタン]ビスマレイミド、N,N'-[4,4'-ビス(3,5-ジエチルフェニル)メタン]ビスマレイミドの如き芳香族ビスマレイミド類；イソホロンジイソシアネート3モルにグリセリンのプロピレンオキシド変性物1モルを反応させて得られるトリスイソシアネートとヒドロキシエチルマレイミドとをウレタン化して得られるマレイミド誘導体、2,4-トリレンジイソシアネート2モルとポリテトラメチレングリコール1モルを反応して得られるジイソシアネートとヒドロキシメチルマレイミドとをウレタン化して得られるマレイミド誘導体等のヒドロキシマレイミドと種々の(ポリ)イソシアネートとをウレタン化して得られる(ポリ)ウレタン(ポリ)マレイミド誘導体、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0071】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基を有する化合物を大別すると、(A-1)；

(ポリ)エステル(メタ)アクリレート、(A-2)；ウレタン(メタ)アクリレート、(A-3)；エポキシ(メタ)アクリレート、(A-4)；(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート、(A-5)；アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート、(A-6)；芳香環を有する(メタ)アクリレート、(A-7)；脂環構造を有する(メタ)アクリレート、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0072】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(A-1)とは、主鎖にエステル結合を1つ以上有する(メ

タ) アクリレートの総称として、ウレタン (メタ) アクリレート (A-2) とは、主鎖にウレタン結合を1つ以上有する (メタ) アクリレートの総称として、エポキシアクリレート (A-3) とは、1官能以上のエポキシドと (メタ) アクリル酸を反応させて得られる (メタ) アクリレートの総称として、(ポリ) エーテル (メタ) アクリレート (A-4) とは、主鎖にエーテル結合を1つ以上有する (メタ) アクリレートの総称として、アルキル (メタ) アクリレート又はアルキレン (メタ) アクリレート (A-5) とは、主鎖が直鎖アルキル、分岐アルキル、直鎖アルキレン基又は分岐アルキレン基であり、側鎖又は末端にハロゲン原子及び/又は水酸基を有していてもよい (メタ) アクリレートの総称として、芳香環を有する (メタ) アクリレート (A-6) とは、主鎖又は側鎖に芳香環を有する (メタ) アクリレートの総称として、脂環構造を有する (メタ) アクリレート (A-7) とは、主鎖又は側鎖に、構成単位に酸素原子又は窒素原子を含んでいてもよい脂環構造を有する (メタ) アクリレートの総称として、それぞれ用いる。

【0073】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な (ポリ) エステル (メタ) アクリレート (A-1) としては、例えば、脂環式変性ネオペンチルグリコール (メタ) アクリレート (日本化薬株式会社製の「R-629」又は「R-644」)、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド変性フタル酸 (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸 (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレートの如き単官能 (ポリ) エステル (メタ) アクリレート類; ピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジ (メタ) アクリレート; トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ又はトリ (メタ) アクリレート;

【0074】ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ、トリ又はテトラ (メタ) アクリレート; ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトンの如き環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、又はポリ (メタ) アクリレートのトリオール、テトラオール、ペンタオール又はヘキサオールの如き多価アルコールモノ

(メタ) アクリレート又はポリ (メタ) アクリレート; 【0075】(ポリ) エチレングリコール、(ポリ) プロピレングリコール、(ポリ) テトラメチレングリコール、(ポリ) ブチレングリコール、(ポリ) ペンタングリオール、(ポリ) メチルペンタングリオール、(ポリ) ヘキサングリオールの如きジオール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アルケニルコハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、シュウ酸、マロン酸、グルタン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸の如き多塩基酸からなるポリエステルポリオールの (メタ) アクリレート; 前記ジオール成分と多塩基酸とε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトンからなる環状ラクトン変性ポリエステルジオールの (メタ) アクリレートの如き多官能 (ポリ) エステル (メタ) アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0076】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なウレタン (メタ) アクリレート (A-2) は、少なくとも一つの (メタ) アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物 (A-2-1) とイソシアネート化合物 (A-2-2) との反応によって得られる (メタ) アクリレートの総称である。

【0077】少なくとも一つの (メタ) アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物 (A-2-1) としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキサジメタノールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレートまたはグリシジル (メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートなど各種の水酸基を有する (メタ) アクリレート化合物と、上掲の水酸基を有する (メタ) アクリレート化合物とε-カプロラクトンとの開環反応物などが挙げられる。

【0078】イソシアネート化合物 (A-2-2) とし

ては、例えば、*p*-フェニレンジイソシアネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-キシレンジイソシアネート、*m*-キシレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リンジイソシアネートの如き脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類；イソシアネートモノマーの一種類以上のビュレット体又は、上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアヌレート体の如きポリイソシアネート；上記イソシアネート化合物と各種ポリオール（A-2-3）とのウレタン化反応によって得られるポリイソシアネート、などが挙げられる。

【0079】ポリイソシアネートを製造するために用いるポリオール（A-2-3）としては、例えば、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコールの如き（ポリ）アルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物等；

【0080】エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレングリコール、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化反応物である脂肪族ポリエステルポリオール類；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化反応物である芳香族ポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類；アクリルポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の

如き多価水酸基化合物；上記の多価水酸基含有化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基含有化合物；上記の多価水酸基含有化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基含有化合物；グリセリンの如き多価水酸基化合物と、動物、植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0081】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なエポキシ（メタ）アクリレート（A-3）は、1官能以上のエポキシドと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られる（メタ）アクリレートの総称である。エポキシ（メタ）アクリレートの原料となるエポキシド（A-3-1）としては、例えば、（メチル）エビクロルヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールS、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエビクロルヒドリン変性水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジベートの如き脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジベートの如き脂環式エポキシ樹脂等の脂環式エポキシド；

【0082】（メチル）エビクロルヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエビクロルヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化物；2, 2', 6, 6'-テトラメチルピフェノールのエポキシ化物、フェニルグリシジルエーテルの如き芳香族エポキシド；

【0083】（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類の（ポリ）グリシジルエーテル；グリコール類のアルキレンオキシド変性物の（ポリ）グリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールの如き脂肪族多価アルコールの（ポリ）グリシジルエーテル；脂肪族多価アルコールのアルキレンオキシド変性物の（ポリ）グリシジルエーテル、等のアルキレン型エポキシド；

【0084】アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸のなどのカルボン酸のグリシジルエステル、多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジリエーテル；グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの如き脂肪族エポキシ樹脂、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0085】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート（A-4）としては、例えば、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エピクロロヒドリン変性ブチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニロキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、2-メトキシ（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシ（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシ（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートの如き単官能（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート類；

【0086】ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレートの如きアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基化合物と、（メタ）アクリル酸から誘導される多官能（メタ）アクリレート類；ネオペンチルグリコール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び／又はテトラヒドロフランの如き環状エーテルを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート；

【0087】ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSの如きビスフェノール類のアルキレンオ

キシド変性体のジ（メタ）アクリレート；水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS等の水添ビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート；トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート；水添トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート；p、p'-ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート；水添ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート；p、p'-ジヒドロキシベンゾフェノン類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び／又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ又はトリ（メタ）アクリレート；

【0088】ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び／又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ、トリ又はテトラ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び／又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモノ又はポリ（メタ）アクリレートのトリオール、テトラオール、ペンタオール、ヘキサオールの如き多価アルコールの単官能（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート又は多官能（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0089】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアルキル（メタ）アクリレート又はアルキレン（メタ）アクリレート（A-5）としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ネリル（メタ）アクリレート、ゲラニル（メタ）アクリレート、ファルネシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレ

ート、ドコシル (メタ) アクリレート、トランス-2-ヘキセン (メタ) アクリレートの如き単官能 (メタ) アクリレート類;

【0090】エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 2-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレートの炭化水素ジオールのジ (メタ) アクリレート類;

【0091】トリメチロールプロパンのモノ (メタ) アクリレート、ジ (メタ) アクリレート又はトリ (メタ) アクリレート (以下、ジ、トリ、テトラ等の多官能の総称として「ポリ」を用いる。)、グリセリンのモノ (メタ) アクリレート又はポリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ (メタ) アクリレート又はポリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンのモノ (メタ) アクリレート又はポリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールのモノ (メタ) アクリレート又はポリ (メタ) アクリレートのトリオール、テトラオール、ヘキサオールの如き多価アルコールのモノ (メタ) アクリレート又はポリ (メタ) アクリレート類;

【0092】2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートの如き水酸基含有 (メタ) アクリレート類; 2, 3-ジプロモプロピル (メタ) アクリレート、トリプロモフェニル (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性トリプロモフェニル (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性テトラプロモビスフェノールAジ (メタ) アクリレートの如き臭素原子を持つ (メタ) アクリレート;

【0093】トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、ペンタフルオロプロピル (メタ) アクリレート、テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレート、オクタフルオロベンチル (メタ) アクリレート、ドデカフルオロヘプチル (メタ) アクリレート、ヘキサデカフルオロニル (メタ) アクリレート、ヘキサフルオロブチル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、

3-(パーフルオロ-8-メチルデシル)-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートの如きフッ素原子を有する (メタ) アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0094】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な芳香環を有する (メタ) アクリレート (A-6) としては、例えば、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジルアクリレートの如き単官能 (メタ) アクリレート類; ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールSジアクリレートの如きジアクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0095】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な脂環構造を有する (メタ) アクリレート (A-7) としては、例えば、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、シクロペンチル (メタ) アクリレート、シクロヘプチル (メタ) アクリレート、ビスシクロヘプチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ビスシクロペンチルジ (メタ) アクリレート、トリシクロデシル (メタ) アクリレート、ビスシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ノルボルニル (メタ) アクリレート、ビスシクロオクチルル (メタ) アクリレート、トリシクロヘプチル (メタ) アクリレート、コレステロイド骨格置換 (メタ) アクリレートの如き脂環構造を有する単官能 (メタ) アクリレート類; 水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールSの如き水添ビスフェノール類のジ (メタ) アクリレート、水添トリスフェノール類のジ (メタ) アクリレート、水添p, p'-ビスフェノール類のジ (メタ) アクリレート; 「カヤラッドR684」(日本化薬株式会社製)の如きジシクロペンタン系ジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシ (メタ) アクリレートの如き環状構造を持つ多官能 (メタ) アクリレート類; テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、モルフォリノエチル (メタ) アクリレートの如き構造中に酸素原子及び/又は窒素原子を有する脂環式アクリレート、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0096】また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物としては、上記した化合物の他に、例えば、(メタ) アクリル酸ポリマーとグリシジル (メタ) アクリレートとの反応物又はグリシジル (メタ) アクリレートポリマーと (メタ) アクリル酸との反応物の如きポリ (メタ) アクリル (メタ) アクリレート; ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレートの如きアミノ基を有する (メタ) アクリレート; トリス ((メタ) アクリロキシエチル) イソシアヌレート (メタ) アクリレート; ヘキサキス [((メタ) アクリロイルオキシエチル) シクロトリフッソファゼン] の如きフ

オスファゼン（メタ）アクリレート；ポリシロキサン骨格を有する（メタ）アクリレート；ポリブタジエン（メタ）アクリレート；メラミン（メタ）アクリレートなども使用可能である。これらのアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物の中でも、一分子中に 1～6 個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。

【0097】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な（メタ）アクリルアミド誘導体としては、例えば、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミドの如き単官能（メタ）アクリルアミド類、メチレンビス（メタ）アクリルアミドの如き多官能（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。

【0098】次に、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なビニルエーテル基を有する化合物を大別すると、（B-1）：他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いアルキルビニルエーテル、（B-2）：他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いシクロアルキルビニルエーテル、（B-3）：ビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基及び芳香族基から成る群から選ばれる少なくとも一つの基と、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテル、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0099】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアルキルビニルエーテル（B-1）としては、例えば、メチルビニルエーテル、ヒドロキシメチルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、4-アミノブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、イソペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、1, 6-ヘキサジオールモノビニルエーテル、ヘプチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、イソオクチルビニルエーテル、ノニルビニルエーテル、イソノニルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、イソデシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、イソドデシルビニルエーテル、トリデシルビニルエーテル、イソトリデシルビニルエーテル、ペンタデシルビニルエーテル、イ

ソペンタデシルビニルエーテル、ヘキサデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、メチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0100】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なシクロアルキルビニルエーテル（B-2）としては、例えば、シクロプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシシクロプロピルビニルエーテル、2-クロロシクロプロピルビニルエーテル、シクロプロピルメチルビニルエーテル、シクロブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロブチルビニルエーテル、3-クロロシクロブチルビニルエーテル、シクロブチルメチルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロペンチルビニルエーテル、3-クロロシクロペンチルビニルエーテル、シクロペンチルメチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-アミノシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0101】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル環及び芳香族環から成る群から選ばれる少なくとも一つと、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテル（B-3）のうち、

【0102】（B-3-1）エーテル結合を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、

トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、

【0103】テトラメチレングリコールメチルビニルエーテル、ジ（テトラメチレングリコール）モノビニルエーテル、ジ（テトラメチレングリコール）メチルビニルエーテル、ジ（テトラメチレングリコール）ジビニルエーテル、トリ（テトラメチレングリコール）モノビニルエーテル、トリ（テトラメチレングリコール）メチルビニルエーテル、トリ（テトラメチレングリコール）ジビニルエーテル、ポリ（テトラメチレングリコール）モノビニルエーテル、ポリ（テトラメチレングリコール）メチルビニルエーテル、ポリ（テトラメチレングリコール）ジビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールメチルビニルエーテル、ジ（ヘキサメチレングリコール）モノビニルエーテル、ジ（ヘキサメチレングリコール）メチルビニルエーテル、ジ（ヘキサメチレングリコール）ジビニルエーテル、トリ（ヘキサメチレングリコール）モノビニルエーテル、トリ（ヘキサメチレングリコール）メチルビニルエーテル、トリ（ヘキサメチレングリコール）ジビニルエーテル、ポリ（ヘキサメチレングリコール）モノビニルエーテル、ポリ（ヘキサメチレングリコール）メチルビニルエーテル、ポリ（ヘキサメチレングリコール）ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0104】上記（B-3）に分類されるビニルエーテル基を有する化合物のうち、（B-3-2）ウレタン結合を有する化合物は、（a）一分子中に少なくとも1個の水酸基を有する（ポリ）アルキレングリコールのモノビニルエーテルと（b）一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物のウレタン化反応によって得ることができる。

【0105】これらのうち、一分子中に少なくとも1個の水酸基を有する（ポリ）アルキレングリコールのモノビニルエーテル（a）としては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルエチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールモノビニルエーテル、などが挙げられる。

【0106】一方、一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物（b）としては、例えば、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネー

ト、m-キシレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートの如き芳香族イソシアネート類、また、プロピルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネートの如き脂肪族、脂環族のイソシアネート、などが挙げられる。

【0107】また、これらのイソシアネートモノマーの一種以上を二量体、又は、三量体の如きポリイソシアネート原料も使用可能であり、更に上記イソシアネート化合物のうち一分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものと各種アルコール類とのウレタン化反応によって得られるアダクト体も使用することができる。

【0108】このアダクト体で使用する各種アルコール類としては、一分子中に少なくとも1個の水酸基を持つものが使用できる。その分子量に特に制限はないが、望ましくは平均分子量100, 000以下のものである。そのようなアルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ジクロロネオペンチルグリコール、ジプロモネオペンチルグリコール、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメチロール、1, 4-シクロヘキサンジオール、スピログリコール、トリシクロデカンジメチロール、水添ビスフェノールA、エチレンオキシド付加ビスフェノールA、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、などが挙げられる。

【0109】このアダクト体で使用するアルコール類としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなども使用できる。

【0110】これらのアルコール類は、単独で使用することもでき、2種以上を併用して使用することもできる。

【0111】アダクト体で使用するポリエステルポリオールとしては、上述のポリオール成分とカルボン酸との反応によって得られるポリエステルポリオールも使用可能である。カルボン酸としては、公知慣用の各種のカルボン酸、又はそれらの酸無水物が使用できる。そのようなカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジメチル-ないしはジエチルエステルの如き5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジ-低級アルキルエステル類、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラプロモフタル酸、メチルシクロヘキサントリカルボン酸もしくはピロメリット酸、又はこれらの酸無水物やメタノール、エタノールの如きアルコールとのエステル化合物、などが挙げられる。また、ε-カプロラク톤と上述のポリオール成分との開環反応によって得られるラクトンポリオールも使用可能である。

【0112】アダクト体で使用するポリエーテルポリオールとしては、公知慣用のものが使用できる。そのようなポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリテトラメチレングリコール、プロピレンオキシド変性ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド変性ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールの如きエーテルグリコール、3官能以上のポリオールを開始剤として環状エーテルを開環重合してできるポリエーテルポリオール、などが挙げられるが、ここに例示のものに限定されるものではない。

【0113】アダクト体で使用するポリカーボネートポリオールは、(c)カーボネートと(d)各種ポリオールとのエステル交換反応によって得ることができる。ここで用いることができるカーボネート(c)としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ビスクロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、フェニルトリル-カーボネート、フェニル-クロロフェニル-カーボネートもしくは2-トリル-4-トリル-カーボネート；ジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートのようなジアリール-ないしはジアルキルカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、ここで用いることができるポリオール(d)としては、上掲のアルコール、ポリオール、ポリエステル

ルポリオール又はポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0114】上記(B-3)に分類されるビニルエーテル基を有する化合物のうち、(B-3-3)エステル結合を有する化合物は、(e)一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテルと(f)一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物のエステル化反応によって得ることができる。

【0115】一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテル(e)としては、上記のウレタン結合を有する化合物の(a)成分として上述したようなものが挙げられる。

【0116】一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物(f)としては、公知のカルボン酸及びその酸無水物を用いることができる。このような化合物としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸；5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジメチル-ないしはジエチルエステルの如き5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジ-低級アルキルエステル類、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラプロモフタル酸、メチルシクロヘキサントリカルボン酸もしくはピロメリット酸、又はこれらの酸無水物、などが挙げられる。更に、これらのカルボン酸のうち、一分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物と上記のウレタン結合を有する化合物の(b)成分として挙げたイソシアネートのアダクト体として用いた各種アルコール類との反応によって得られるカルボン酸を用いることもできる。

【0117】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なカルボン酸ビニル誘導体としては、例えば、酢酸ビニル、ケイ皮酸ビニルなどが挙げられる。また、スチレン誘導体としては、例えば、スチレン、ジビニルスチレンなどが挙げられる。

【0118】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な不飽和ポリエステルとしては、例えば、ジメチルマレート、ジエチルマレートの如きマレイン酸エステル類、ジメチルフマレート、ジエチルフマレートの如きフマル酸エステル類、マレイン酸、フマル酸の如き多

エキシマーレーザー、太陽光が挙げられる。

【０１２５】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合開始剤不在下に、紫外線又は可視光線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、公知慣用の光重合開始剤を添加して硬化させることもできる。光重合開始剤としては、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の２種に大別できる。

【0126】分子内結合開裂型の光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノンの如きアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、などが挙げられる。

【0127】一方、分子内水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(1-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントンの如きチオキサントン系；ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、などが挙げられる。

【0.128】光重合開始剤を使用する場合の配合量は、活性エネルギー線硬化性組成物の0.01~10.00重量%の範囲が好ましい。

【０１２９】また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、紫外線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、光増感剤を併用することもできる。

【0130】そのような光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメ

チルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルの如きアミン類が挙げられる。

【0131】光増感剤を使用する場合の配合量は、活性エネルギー線硬化性組成物中0.01~10.00重量%の範囲が好ましい。

【0132】さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、用途に応じて、非反応性化合物、無機充填剤、有機充填剤、カップリング剤、粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、染料などを適宜併用することもできる。

【0133】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な非反応性化合物としては、反応性の低い、あるいは反応性の無い液状もしくは固体状のオリゴマーや樹脂であり、(メタ)アクリル酸アルキル共重合体、エポキシ樹脂、液状ポリブタジエン、液状ポリブタジエン誘導体、液状クロロプレン、液状ポリペンタジエン、ジシクロペンタジエン誘導体、飽和ポリエステルオリゴマー、ポリエーテルオリゴマー、液状ポリアミド、ポリイソシアネートオリゴマー、キシレン樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂、ロジン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリサルファイド系オリゴマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0134】無機充填剤及び有機充填剤は、一般的に、強度、クッション性、滑り性などの機械的特性の向上のために用いられる。

【0135】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な無機充填剤としては、公知慣用のもの、例えば、二酸化珪素、酸化珪素、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、タルク、カオリンクレイ、焼成クレイ、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、ガラス、雲母、硫酸バリウム、アルミナホワイト、ゼオライト、シリカバルーン、ガラスバルーン、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの無機充填剤には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤などを添加、反応させるなどの方法により、ハロゲン基、エポキシ基、水酸基、チオール基の官能基を持たせることもできる。

【0136】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な有機充填剤としては、公知慣用の、例えば、ベンゾグアナミン樹脂、シリコーン樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリオレフィン樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリスチレン、架橋ポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、アクリル共重合体、架橋アクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、塩化ビニリデン樹

脂、フッ素樹脂、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6/66、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの有機充填剤には、上述の樹脂にハロゲン基、エポキシ基、水酸基、チオール基などの官能基を持たせることもできる。

【0137】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なカップリング剤としては、公知慣用のものであれば特に制限はないが、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン又は γ -クロロプロピルトリメトキシシランの如きシランカップリング剤；テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネートの如きチタネート系カップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、の如きアルミニウム系カップリング剤；アセチルアセトン・ジルコニウム錯体の如きジルコニウム系カップリング剤、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0138】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料及び染料は、公知慣用のものであれば如何なるものも、その硬化性、樹脂特性を損なわない範囲で、特に制限無く使用することができる。

【0139】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を得るには、上記した各成分を混合すればよく、混合の順序や方法は特に限定されない。

【0140】また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、実質的には溶剤を必要としないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルの如き酢酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素などその他の一般によく用いられる有機溶剤によって本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を希釈して使用することも可能である。

【0141】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、インキ、アルミニウム、鉄、銅の如き金属、塩化ビニル、アクリル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチック、ガラスの如きセラミックス、木材、紙、印刷紙、繊維などの各種コーティング材として、表面処理剤、バインダー、プラスチック材料、成形材料、積層板、接着剤、粘着剤などの用途に有用である。

【0142】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合の際に、光重合開始剤を併用することなく硬化塗膜などを形成できる。従って、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を使用することにより、従来の光重合開始剤が原因で発生していた硬化時の悪臭、硬化塗膜

の黄変、悪臭がなく、且つ硬化塗膜からの溶出物量を低下させることができるため、とりわけ、消費者が直接、手に触れる、平凸版インキ、フレキソインキ、グラビアインキ、スクリーンインキなどのインキ分野、ツヤニス分野、紙塗工剤分野、木工用塗料分野、飲料缶用塗工剤又は印刷インキ分野、軟包装フィルム塗工剤、印刷インキ又はラミネート用接着剤分野、ラベル用塗工剤、印刷インキ又は粘着剤、感熱紙、感熱フィルム用塗工剤又は印刷インキ、食品包装材用塗工剤、印刷インキ、接着剤、粘着剤又はバインダー分野などの用途に有用である。

【0143】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0144】（合成例1）滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、6-アミノカブロン酸65.5g及び酢酸400mlを仕込み、室温にて攪拌しながら、無水マレイン酸49.0g及び酢酸300mlからなる溶液を滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間攪拌を続けた後、反応を終了させた。生じた沈殿をろ取し、メタノールから再結晶させてN-カブロン酸マレアミン酸111gを得た。

【0145】次に、ディーンスターク型分留器及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、N-カブロン酸マレアミン酸45.8g、トリエチルアミン40.4g及びトルエン500mlを仕込み、生成する水を除去しながら1時間、還流温度で反応を続けた。反応混合物からトルエンを留去して得た残留物に、0.1N塩酸を加えてpH2に調整した後、酢酸エチル100mlで3回抽出した。有機相を分離し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、酢酸エチルを減圧留去して得た粗生成物を水から再結晶させてマレイミドカブロン酸の淡黄色結晶19gを得た。

【0146】＜マレイミドカブロン酸の物性値＞

¹H NMR（核磁気共鳴スペクトル）（400MHz、ジメチルスルホキシド（DMSO）-d₆）：12.1ppm（s, 1H, COOH）、7.0ppm（s, 2H, -C=C-）、3.4ppm（t, 2H, -CH₂-）、2.1ppm（t, 2H, -CH₂-）、1.5ppm（m, 6H, -CH₂CH₂CH₂-）

【0147】IR（赤外線吸収スペクトル）：3170cm⁻¹（-COOH）、1710cm⁻¹（C=O）、830cm⁻¹、696cm⁻¹（-C=C-）

【0148】元素分析（CHN）：

計算値：C56.8%、H6.16%、N6.30%

分析値：C56.8%、H6.20%、N6.50%

【0149】（合成例2）合成例1において、6-アミノカブロン酸65.5gに代えて、11-アミノウンデカン酸102gを用いた以外は、合成例1と同様にして

合成を行ない、得られた粗生成物をメタノールから再結晶させて精製してマレイミドウンデカン酸23gを得た。

【0150】＜マレイミドウンデカン酸の物性値＞

¹H NMR（400MHz、DMSO-d₆）：12.1ppm（s, 1H, COOH）、7.0ppm（s, 2H, -C=C-）、3.4ppm（t, 2H, -CH₂-）、2.1ppm（t, 2H, -CH₂-）、1.4~1.6ppm（m, 16H, -CH₂-）

【0151】IR：3170cm⁻¹（-COOH）、1710cm⁻¹（C=O）、830cm⁻¹、696cm⁻¹（-C=C-）

【0152】元素分析（CHN）：

計算値：C64.1%、H8.19%、N4.98%

分析値：C63.9%、H8.22%、N5.02%

【0153】（合成例3）冷却管及び攪拌子を備えた容量1000mlのナス型フラスコに、36%ホルムアルデヒド水溶液33.3g及びマレイミド19.4gを仕込み、100℃で1時間還流した。反応終了後、反応混合物を約25mlに濃縮することによって生成した沈殿物をろ別した。沈殿物を約120mlの2-プロパノールから再結晶させてN-ヒドロキシメチルマレイミドの白色結晶14.2gを得た。

【0154】＜N-ヒドロキシメチルマレイミドの物性値＞

¹H NMR（400MHz、DMSO-d₆）：6.7ppm（s, 2H, -HC=CH-）、6.2ppm（t, 1H, -OH）、4.8ppm（d, 2H, -CH₂-）

【0155】IR：3390cm⁻¹（OH）、1708cm⁻¹（C=O）、696cm⁻¹（-CH=CH-）

【0156】元素分析（CHN）：

計算値：C47.2%、H3.94%、N11.0%

分析値：C47.1%、H3.85%、N10.8%

【0157】（合成例4）合成例1において、6-アミノカブロン酸65.5gに代えて、α-アラニン44.5gを用いた以外は、合成例1と同様にして合成を行ない、得られた粗生成物をトルエンから再結晶させて精製して2-マレイミド-2-メチル酢酸10gを得た。

【0158】＜2-マレイミド-2-メチル酢酸の物性値＞

¹H NMR（300MHz、DMSO-d₆）：7.1ppm（s, 2H, -C=C-）、4.8ppm（q, 1H, -CH-）、1.5ppm（q, 3H, -CH₃）

【0159】IR：3170cm⁻¹（-COOH）、1746cm⁻¹、1710cm⁻¹（C=O）、831cm⁻¹、697cm⁻¹（-C=C-）

【0160】元素分析（CHN）：

計算値：C49.7%、H4.14%、N8.28%

分析値：C49.5%、H4.38%、N8.02%

【0161】（合成例5）合成例1において、6-アミ

ノカブロン酸65.5gに代えて、グリシン37.5gを用いた以外は、合成例1と同様にして合成を行ない、得られた粗生成物を容積比で水：メタノール＝3：7の混合溶媒から再結晶させて精製してマレイミド酢酸11gを得た。

【0162】＜マレイミド酢酸の物性値＞

^1H NMR (300MHz, DMSO- d_6) : 7.0ppm (s, 2H, $-\text{C}=\text{C}-$), 4.1ppm (s, 2H, $-\text{CH}_2-$)

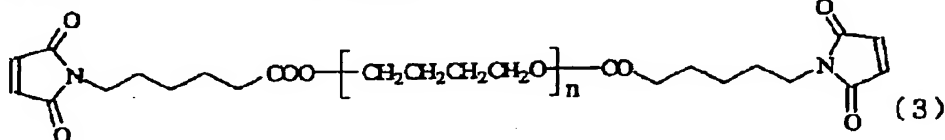
【0163】IR : 3170 cm^{-1} ($-\text{COOH}$), 1750 cm^{-1} , 1719 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 831 cm^{-1} , 696 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$)

【0164】元素分析 (CHN) :

計算値 : C 46.5%, H 3.87%, N 9.03%

分析値 : C 46.2%, H 4.05%, N 8.70%

【0165】(合成例6) ディーンスターク型分留器を



【0167】で表わされるマレイミド誘導体Aの淡黄色液体18gを得た。

【0168】＜マレイミド誘導体Aの物性値＞

IR : 1733 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 830 cm^{-1} , 696 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)

【0169】 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) :

6.7ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.1ppm

[t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$], 3.5ppm

(t, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 3.3~3.5ppm (m, 30

$-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.3ppm (t, 4H, $-\text{CO}-\text{CH}$

$-\text{CH}_2-$), 1.5~1.7ppm (m, $-\text{CH}_2-$)

【0170】 ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) :

173ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$], 171ppm ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 69.1~7

0.8ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$), 37.5ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 33.6ppm ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 34.0pp

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

備えた容量200mlのナス型フラスコに、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール（保土谷化学株式会社製の「PTGL1000」、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（以下、GPCと略記する。）によるポリスチレン換算値：数平均分子量2,100、重量平均分子量5,000）20g、合成例1で得たマレイミドカブロン酸9.8g、p-トルエンホルホン酸1.2g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.06g及びトルエン15mlを仕込み、240トル（10rr）、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌しながら反応を続けた。反応混合物をトルエン200mlに溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和食塩水100mlで1回洗浄した。有機相を濃縮して式(3)

【0166】

【化7】

【0171】元素分析 (CHN) :

計算値 : C 63.6%, H 10.9%, N 2.0%

分析値 : C 64.5%, H 9.70%, N 2.0%

【0172】GPCによる分子量分布分析結果（ポリスチレン換算）：数平均分子量1,400、重量平均分子量3,400

【0173】(合成例7) 合成例6において、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20g

に代えて、数平均分子量1,000のポリメチルペンタ

ンジオールアジベート（株式会社クラレ製の「クラポ

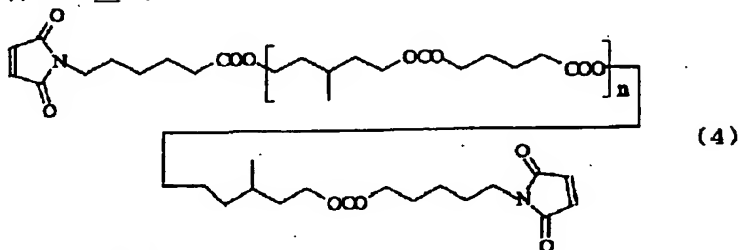
ールP-1010」、GPCによるポリスチレン換算値：数平均分子量2,700、重量平均分子量4,700）

20gを用いた以外は、合成例6と同様にして、式

(4)

【0174】

【化8】



【0175】で表わされるマレイミド誘導体Bの淡黄色液体17gを得た。

【0176】＜マレイミド誘導体Bの物性値＞

IR : 1737 cm^{-1} , 1709 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 828 cm^{-1} , 696 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)

【0177】 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) :

6.7ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.1~

4.4ppm [m, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$], 3.5

ppm (t, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 2.1~2.4ppm

[m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}$

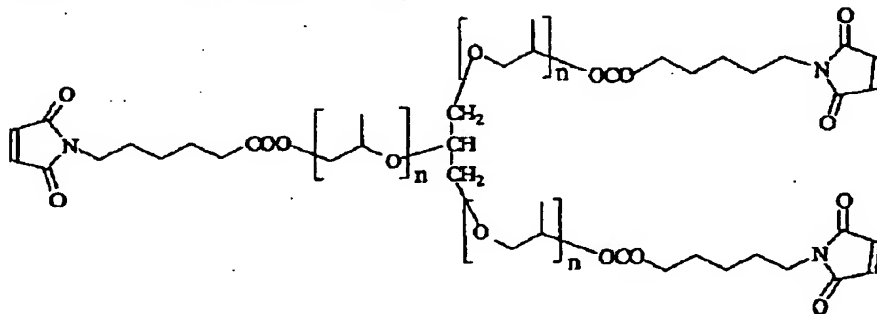
: -CH(CH₂)-],

[0178] 1.2~1.9ppm [m, -CH₂-, CH:
-CH(CH₂)-], 1.0~1.1ppm (m, -CH₂)

[0179] ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃):
172~173ppm [- (C=O) -O], 171ppm
[N- (C=O)], 134ppm (-CH=CH-),
62.1ppm (-O-CH₂-), 41.4ppm [CH₂-
CH(CH₂)-], 38.2ppm (N-CH₂-), 3
3.8~35.1ppm [-CH₂-, (C=O)], 24.10
3~30.1ppm (-CH₂-), 26.5ppm [CH₂-,
CH(CH₂)-CH₂], 19.5~21.5ppm (-
CH₂)

[0180] 元素分析 (CHN):

計算値; C61.3%, H7.91%, N2.01%



(5)

[0184] で表わされるマレイミド誘導体 C の淡黄色
液体 17 g を得た。

[0185] <マレイミド誘導体 C の物性値>

IR: 1710cm⁻¹ (C=O), 831cm⁻¹, 696cm⁻¹
(C=C)

[0186] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃):
6.7ppm (s, 6H, -CH=CH-), 5.0ppm
[m, 3H, - (C=O) -O-CH], 3.3~3.
5ppm (m, N-CH₂-, -O-CH₂-), 2.3ppm
[t, 6H, - (C=O) -CH₂-], 1.3~1.
7ppm (m, -CH₂-), 1.1~1.2ppm (m, -
CH₂)

[0187] ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃): 40
173ppm [- (C=O) -O], 171ppm (N-C=O),
134ppm (-CH=CH-), 72.8~7
7.5ppm (-O-CH₂), 69.5~71.8ppm (-
O-CH₂-), 37.6ppm (N-CH₂-), 34.
2ppm [-CH₂-, (C=O)], 28.2ppm, 26.

分析値; C58.7%, H7.70%, N1.70%

[0181] GPCによる分子量分布分析結果 (ポリス
チレン換算): 数平均分子量880、重量平均分子量
1,100

[0182] (合成例8) 合成例6において、数平均分
子量1,000のポリテトラメチレングリコール20g
に代えて、数平均分子量1,000のグリセリンのプロ
ピレングリコール変性物 (三洋化成株式会社製の「サン
ニックスGP1000」、GPCによるポリスチレン換
算値: 数平均分子量2,100、重量平均分子量2,1
00) 13.3gを用いた以外は、合成例6と同様にし
て、式(5)

[0183]

[化9]

2ppm, 24.4ppm (-CH₂-), 16.8~17.
2ppm (-CH₂)

30 [0188] 元素分析 (CHN):

計算値; C60.8%, H8.6%, N2.6%

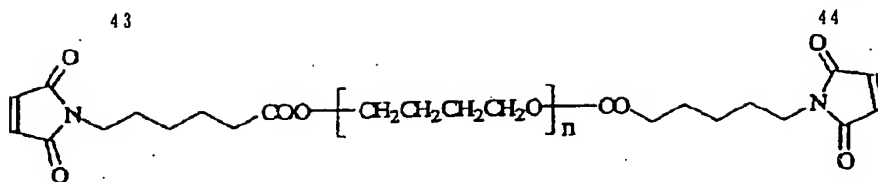
分析値; C62.2%, H9.8%, N2.0%

[0189] GPCによる分子量分布分析結果 (ポリス
チレン換算): 数平均分子量2,300、重量平均分子
量2,400

[0190] (合成例9) 合成例6において、数平均分
子量1,000のポリテトラメチレングリコール20g
に代えて、数平均分子量4,000のポリテトラメチレ
ングリコール (保土谷化学株式会社製の「PTGL40
00」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子
量18,000、重量平均分子量22,000) 80g
を用いた以外は、合成例6と同様にして、式(6)

[0191]

[化10]



(6)

【0192】で表わされるマレイミド誘導体Dの淡黄色液体48gを得た。

【0193】<マレイミド誘導体Dの物性値>

IR: 1735 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} (C=O), 830 cm^{-1} , 696 cm^{-1} (C=C)

【0194】 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3):

6.7ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.1ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$], 3.5ppm (t, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 3.3~3.5ppm (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.3ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-$], 1.5~1.7ppm (m, $-\text{CH}_2-$)

【0195】 ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3):

173ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$], 171ppm [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$], 134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 69.1~70.8ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$), 37.5ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$)

H_2-), 33.6ppm [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})$], 3

4.0ppm, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$)

【0196】元素分析 (CHN):

計算値; C 65.7%, H 11.0%, N 0.6%

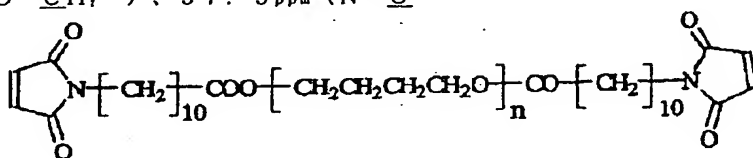
分析値; C 64.4%, H 10.3%, N 0.8%

【0197】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリスチレン換算): 数平均分子量13,000, 重量平均分子量16,000

【0198】(合成例10) 合成例6において、マレイミドカブロン酸9.8gに代えて、合成例2で得たマレイミドウンデカン酸12.5gを用いた以外は、合成例6と同様にして、式(7)

【0199】

【化11】



(7)

【0200】で表わされるマレイミド誘導体Eの淡黄色液体22gを得た。

【0201】<マレイミド誘導体Eの物性値>

IR: 1733 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} (C=O), 830 cm^{-1} , 696 cm^{-1} (C=C)

【0202】 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3):

6.7ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.1ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$], 3.5ppm (t, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 3.3~3.5ppm (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.3ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-$], 1.5~1.7ppm (m, $-\text{CH}_2-$)

【0203】 ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3):

173ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$], 171ppm [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$], 134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 69.1~70.8ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$), 37.5ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 33.6ppm [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})$], 3

4.0ppm, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$)

【0204】元素分析 (CHN):

計算値; C 66.5%, H 10.0%, N 1.84%

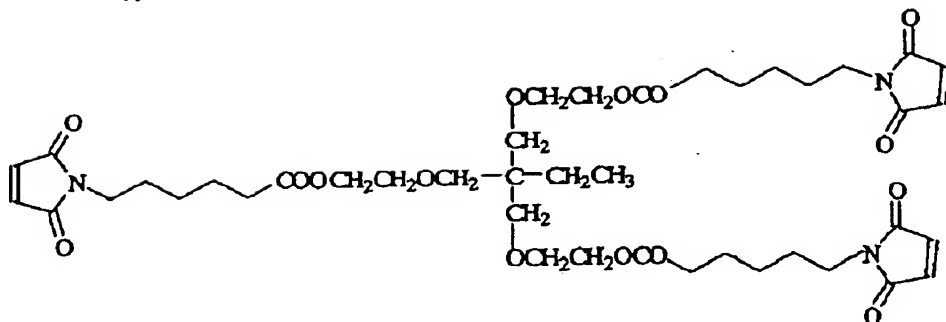
分析値; C 67.7%, H 9.03%, N 2.01%

【0205】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリスチレン換算): 数平均分子量1,600, 重量平均分子量3,500

【0206】(合成例11) ディーンスターク型分留器を備えた容量200mlのナス型フラスコに、トリメチロールプロパンのトリエチレンオキシド変性物11.2g、合成例1で得たマレイミドカブロン酸35g、p-トルエンスルホン酸1.6g、2,6-tert-ブチルp-クレゾール0.08g及びトルエン15mlを仕込んだ以外は、合成例6と同様にして、式(8)

【0207】

【化12】



(8)

【0208】で表わされるマレイミド誘導体Fの黄色液体30gを得た。

【0209】＜マレイミド誘導体Fの物性値＞

IR: 1736 cm^{-1} 、 1705 cm^{-1} (C=O)、 830 cm^{-1} 、 696 cm^{-1} (C=C)

【0210】 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3):
 6.7ppm (s, 6H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、4.0ppm (t, 6H, $-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-$)、3.3~3.5ppm (m, $\text{N}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{O}-\text{CH}_2-$)、2.3ppm [t, 6H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-$]、1.6~1.7ppm (m, 12H, $-\text{CH}_2-$)、1.5ppm (q, 2H, $\text{C}-\text{CH}_2-$)、1.3ppm (m, 6H, $-\text{CH}_2-$)、0.89ppm (t, 3H, $-\text{CH}_3$)

【0211】 ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3):
 173ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$]、171ppm [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$]、134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、70.8ppm、69.0ppm、63.6ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$)、40.6ppm (C)、37.5ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$)、33.9ppm [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})$]、28.2ppm、26.2ppm、24.3ppm、23.0ppm ($-\text{CH}_2-$)、

7.3ppm ($-\text{CH}_3$)

【0212】元素分析 (CHN):

計算値: C 59.6%, H 6.98%, N 4.97%

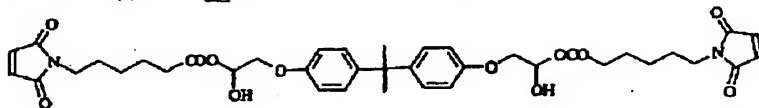
分析値: C 59.3%, H 6.75%, N 5.23%

【0213】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリスチレン換算): 数平均分子量 970、重量平均分子量 1,200

20 【0214】(合成例12) 冷却管及び攪拌機を備えた容量100mlの3つ口フラスコに、ビスフェノールAエポクロロヒドリン付加物 (大日本インキ化学工業株式会社製の「エピクロン840S」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量 465、重量平均分子量 510) 23.8g、2,6-tert-ブチルp-クレゾール 0.10g及び2-メチルイミダゾール 0.02gを仕込み、窒素気流下90℃にて攪拌しながら、合成例1で得たマレイミドカブロン酸 29.5gを3時間かけて添加した。4時間後、酸価がほぼ0になった時点で反応を終了し、式(9)

【0215】

【化13】



(9)

【0216】で表わされるマレイミド誘導体Gの淡黄色液体50gを得た。

【0217】＜マレイミド誘導体Gの物性値＞

IR: 3460 cm^{-1} (OH)、 1705 cm^{-1} (C=O)、 830 cm^{-1} 、 696 cm^{-1} (C=C)

【0218】 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3):
 7.1ppm (d, 4H, O-Ph)、6.8ppm (d, 4H, Ph-)、6.7ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、4.0~4.3ppm (m, 8H, O-CH、O-CH₂-)、3.5ppm (t, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$)、2.3ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-$]、1.6~1.7ppm (m, 12H, $-\text{CH}_2-$)、1.3ppm (m, 6H, $-\text{CH}_2-$)

40 【0219】 ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3):
 173ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$]、171ppm [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$]、134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、156ppm、143ppm、128ppm、114ppm (Ph)、72.8ppm ($\text{C}-\text{OH}$)、68.7ppm、68.4ppm、65.3ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$)、37.5ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$)、33.5ppm [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})$]、33.8ppm、28.1ppm、26.1ppm、24.3ppm ($-\text{CH}_2-$)、31.0ppm ($-\text{CH}_3$)

【0220】元素分析 (CHN):

計算値: C 63.8%, H 6.27%, N 3.81%

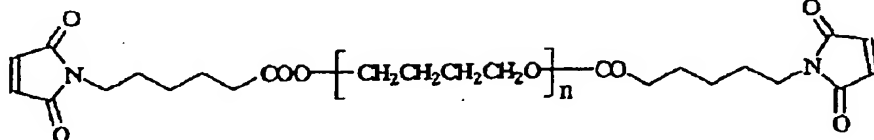
分析値: C 62.1%, H 6.01%, N 3.52%

50 【0221】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリス

47

チレン換算) : 数平均分子量 1,400、重量平均分子量 1,500

【0222】(合成例13) 合成例6において、数平均分子量 1,000 のポリテトラメチレングリコール 20 g に代えて、数平均分子量 250 のポリテトラメチレングリコール (ビー・エー・エス・エフ・ジャパン社製の



(10)

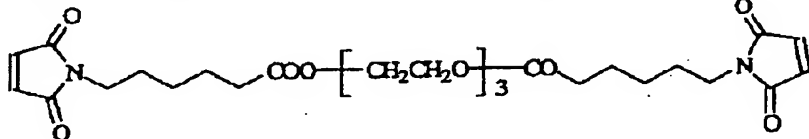
【0224】で表わされるマレイミド誘導体Hの淡黄色液体 6 g を得た。

【0225】<マレイミド誘導体Hの物性値>

IR: 1733 cm⁻¹、1706 cm⁻¹ (C=O)、830 cm⁻¹、696 cm⁻¹ (C=C)

【0226】¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : 6.7 ppm (s, 4H, -CH=CH-), 4.1 ppm [t, 4H, -(C=O)-O-CH₂-], 3.5 ppm (t, 4H, N-CH₂-), 3.4~3.5 ppm (m, -O-CH₂-), 2.3 ppm [t, 4H, -(C=O)-CH₂-], 1.3 ppm、1.6~1.7 ppm (m, -CH₂-)

【0227】¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : 173 ppm [-(C=O)-O], 171 ppm [N-(C=O)], 134 ppm (-CH=CH-), 64.1 ppm、70.1~70.7 ppm (-O-CH₂-), 37.6 ppm



(11)

【0232】で表わされるマレイミド誘導体Iの淡黄色液体 6 g を得た。

【0233】<マレイミド誘導体Iの物性値>

IR: 1735 cm⁻¹、1712 cm⁻¹ (C=O)、829 cm⁻¹、696 cm⁻¹ (C=C)

【0234】¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : 6.7 ppm (s, 4H, -CH=CH-), 4.2 ppm [t, 4H, -(C=O)-O-CH₂-], 3.6 ppm (m, 8H, -O-CH₂-), 3.5 ppm (t, 4H, N-CH₂-), 2.3 ppm [t, 4H, -(C=O)-CH₂-], 1.3 ppm、1.6~1.7 ppm (m, -CH₂-)

【0235】¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : 173 ppm [-(C=O)-O], 171 ppm [N-(C=O)], 134 ppm (-CH=CH-), 63.4 ppm、69.1~70.8 ppm (-O-CH₂-), 37.5 ppm n (N-CH₂-), 33.8 ppm [-CH₂-(C=

「ポリ(Poly)THF250」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量 440、重量平均分子量 470) 5 g を用いた以外は、合成例6と同様にして、式(10)

【0223】

【化14】

m (N-CH₂-), 34.0 ppm [-CH₂-(C=O)], 24.4~28.2 ppm (-CH₂-)

【0228】元素分析 (CHN) :

計算値: C 57.9%, H 7.83%, N 4.61%

分析値: C 59.3%, H 7.50%, N 3.90%

【0229】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算): 数平均分子量 1,000、重量平均分子量 1,100

【0230】(合成例14) 合成例6において、数平均分子量 1,000 のポリテトラメチレングリコール 20 g に代えて、トリエチレングリコール (関東化学株式会社製、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量 158、重量平均分子量 161) 3.0 g を用いた以外は、合成例6と同様にして、式(11)

【0231】

【化15】

O)], 24.2 ppm、26.1 ppm、28.1 ppm (-CH₂-)

【0236】元素分析 (CHN) :

計算値: C 58.2%, H 6.72%, N 5.22%

分析値: C 58.0%, H 6.58%, N 5.28%

【0237】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算): 数平均分子量 485、重量平均分子量 488

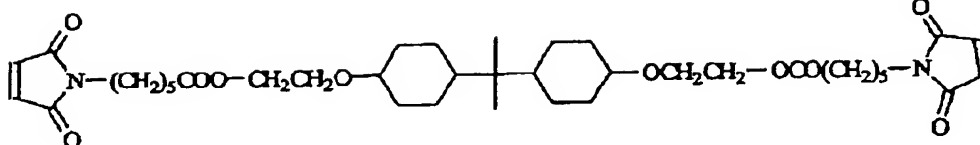
【0238】(合成例15) 合成例6において、数平均分子量 1,000 のポリテトラメチレングリコール 20 g に代えて、2エチレンオキシド変性水添ビスフェノールA (新日本理化学株式会社製の「リカレジンHEO-20」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量 570、重量平均分子量 660) 6.5 g を用いた以外は、合成例6と同様にして、式(12)

【0239】

【化16】

49

50



(12)

【0240】で表わされるマレイミド誘導体Jの淡黄色液体12gを得た。

【0241】＜マレイミド誘導体Jの物性値＞

IR: 1732 cm⁻¹、1707 cm⁻¹ (C=O)、829 cm⁻¹、696 cm⁻¹ (C=C)

【0242】¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.7 ppm (s, 4H, -CH=CH-), 4.2 ppm [m, 4H, -(C=O)-O-CH₂-], 3.6~3.8 ppm (m, -O-CH₂-, -O-CH-), 3.5 ppm (t, 4H, N-CH₂-), 2.3 ppm [t, 4H, -(C=O)-CH₂-], 1.1~2.0 ppm (m, -CH₂-, -CH-) 0.7 ppm (m, 6H, -CH₃)

【0243】¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 173 ppm [- (C=O) - O], 171 ppm [N - (C=O)], 134 ppm (-CH=CH-), 63.3~73.7 ppm (-O-CH₂-, -O-CH-), 37.6 ppm (N-CH₂-), 24.0~43.0 ppm [-CH₂-]

-, -CH-, -CH₂-, (C=O)], 20.3~20.5 ppm (-CH₃)

【0244】元素分析 (CHN):

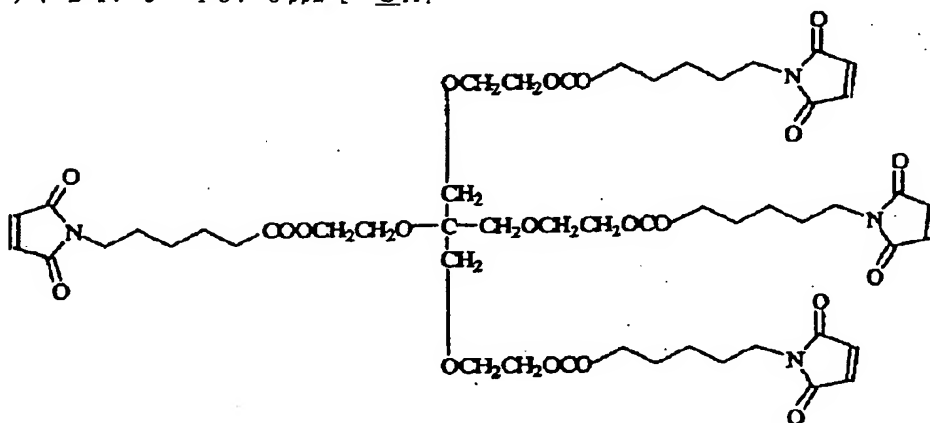
計算値; C 65.5%, H 8.12%, N 3.92%
分析値; C 64.0%, H 8.40%, N 2.70%

【0245】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリスチレン換算): 数平均分子量 1,100, 重量平均分子量 1,200

【0246】(合成例16) 合成例6において、数平均分子量 1,000 のポリテトラメチレングリコール 20g に代えて、ペンタエリスリトールのテトラ (エチレンオキシド) 変性物 (日本乳化剤株式会社製の「PNT-40」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量 490、重量平均分子量 530) 3.1g を用いた以外は、合成例6と同様にして、式 (13)

【0247】

【化17】



(13)

【0248】で表わされるマレイミド誘導体Kの淡黄色液体9.5gを得た。

【0249】＜マレイミド誘導体Kの物性値＞

IR: 1732 cm⁻¹、1706 cm⁻¹ (C=O)、830 cm⁻¹、696 cm⁻¹ (C=C)

【0250】¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.7 ppm (s, 8H, -CH=CH-), 4.1 ppm [m, 8H, -(C=O)-O-CH₂-], 3.4~3.8 ppm (m, N-CH₂-, -O-CH₂-), 2.3 ppm [m, 8H, -(C=O)-CH₂-], 1.3~1.7 ppm (m, -CH₂-)

【0251】¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 173 ppm [- (C=O) - O], 171 ppm [N - (C=O)], 134 ppm (-CH=CH-), 63.3~70.9 ppm (-O-CH₂-), 37.5 ppm (N-CH₂-), 33.8 ppm [-CH₂-(C=O)], 24.2~28.1 ppm (-CH₂-)

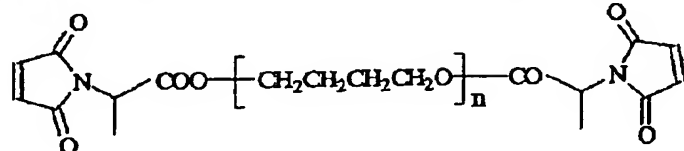
【0252】元素分析 (CHN):

計算値; C 58.7%, H 6.64%, N 5.17%
分析値; C 57.4%, H 6.60%, N 4.60%

【0253】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリスチレン換算): 数平均分子量 1,400, 重量平均分子量

量 1,500

【0254】(合成例17) 合成例6において、マレイミドカブロン酸9.8gに代えて、合成例4で得た2-マレイミド-2-メチル酢酸7.0gを用い、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、数平均分子量650のポリテトラメチレング



(14)

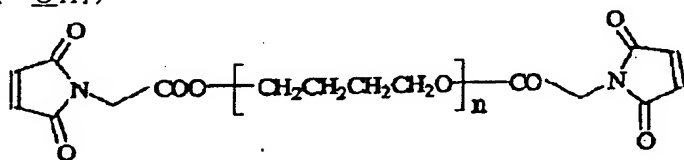
【0256】で表わされるマレイミド誘導体Lの淡黄色液体19gを得た。

【0257】<マレイミド誘導体Lの物性値>

IR: 1745 cm⁻¹, 1718 cm⁻¹ (C=O), 831 cm⁻¹, 697 cm⁻¹ (C=C)

【0258】¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.7 ppm (s, 4H, -CH=CH-), 4.8 ppm (q, 2H, N-CH₂-), 4.2 ppm [t, 4H, -(C=O)-O-CH₂-], 3.4~3.5 ppm (m, -O-CH₂-), 2.3 ppm [t, 4H, -(C=O)-CH₂-], 1.6~1.7 ppm (m, -CH₂-, -CH₃)

【0259】¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 171 ppm [N-(C=O)], 169 ppm [- (C=O)-O], 134 ppm (-CH=CH-), 65.7 ppm, 70.0~70.8 ppm (-O-CH₂-), 47.5 ppm (N-CH₂-), 25.3~26.9 ppm (-CH₂-, -) 15.1 ppm (-CH₃)



(15)

【0264】で表わされるマレイミド誘導体Mの淡黄色液体18gを得た。

【0265】<マレイミド誘導体Mの物性値>

IR: 1750 cm⁻¹, 1719 cm⁻¹ (C=O), 831 cm⁻¹, 698 cm⁻¹ (C=C)

【0266】¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.8 ppm (s, 4H, -CH=CH-), 4.3 ppm [s, 4H, N-CH₂-(C=O)-], 4.2 ppm [t, 4H, -(C=O)-O-CH₂-], 3.4 ppm (m, -O-CH₂-), 1.6~1.7 ppm (m, -CH₂-, -CH₃-)

【0267】¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 170 ppm [N-(C=O)], 167 ppm [- (C=O)-O], 134 ppm (-CH=CH-), 65.7 ppm, 70.0~70.7 ppm (-O-CH₂-), 38.6 ppm (N-CH₂-), 25.4~26.5 ppm (-CH₂-, -) 15.1 ppm (-CH₃)

リコール(保土谷化学株式会社製の「PTG650SN」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量1,200、重量平均分子量1,600) 13gを用いた以外は、合成例6と同様にして、式(14)

【0255】

【化18】

【0260】元素分析 (CHN):

計算値: C 62.0%, H 8.45%, N 2.94%
分析値: C 59.9%, H 9.00%, N 1.90%

【0261】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算): 数平均分子量2,100、重量平均分子量2,500

【0262】(合成例18) 合成例6において、マレイミドカブロン酸9.8gに代えて、合成例5で得たマレイミド酢酸6.8gを用い、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、数平均分子量650のポリテトラメチレングリコール(保土谷化学株式会社製の「PTG650SN」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量1,200、重量平均分子量1,600) 13gを用いた以外は、合成例6と同様にして、式(15)

【0263】

【化19】

, -)

【0268】元素分析 (CHN):

計算値: C 61.3%, H 8.27%, N 3.03%
分析値: C 58.3%, H 7.50%, N 1.80%

【0269】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算): 数平均分子量2,100、重量平均分子量2,500

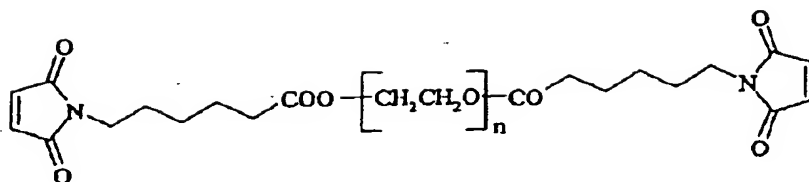
【0270】(合成例19) 合成例6において、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、数平均分子量600のポリエチレングリコール(関東化学株式会社製、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量655、重量平均分子量686) 12gを用いた以外は、合成例6と同様にして、式(16)

【0271】

【化20】

53

54



(16)

【0272】で表わされるマレイミド誘導体Nの淡黄色液体15gを得た。

【0273】＜マレイミド誘導体Nの物性値＞

IR: 1735 cm^{-1} 、1712 cm^{-1} (C=O)、829 10 cm^{-1} 、696 cm^{-1} (C=C)

【0274】 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 6.7ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、4.2ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$]、3.6ppm (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$)、3.5ppm (t, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$)、2.3ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-$]、1.6ppm (m, 8H, $-\text{CH}_2-$) 1.4ppm (m, 4H, $-\text{CH}_2-$)

【0275】 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): 173ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$]、171ppm [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$]、134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、63.4ppm、69.1ppm、70.5ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$)、37.6ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$)、33.9ppm [$-\text{CH}_2-$ (C=O)]、24.3ppm、26.2ppm、28.2ppm (m, $-\text{CH}_2-$)

【0276】元素分析 (CHN):

計算値: C 55.6%、H 7.67%、N 2.8%

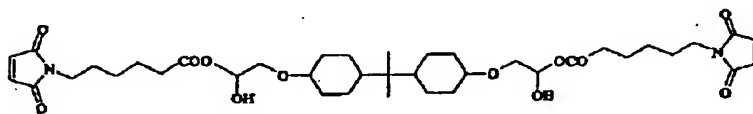
分析値: C 54.9%、H 7.88%、N 2.6%

【0277】GPC (ポリスチレン換算): 数平均分子量1,060、重量平均分子量1,080

【0278】(合成例20) 冷却管及び攪拌機を備えた容量100mlの3つ口フラスコに、水添ビスフェノールAエピクロロヒドリン付加物(新日本理化(株)製の「HBE-100」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量360、重量平均分子量390) 23.8g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.10g及び2-メチルイミダゾール0.02gを仕込み、窒素気流下90℃にて攪拌しながら、マレイミドカブロン酸29.5gを3時間かけて添加した。4時間後、酸価がほぼ0になった時点で反応を終了し、式(17)

【0279】

【化21】



(17)

【0280】で表わされるマレイミド誘導体Oの黄色液体50gを得た。

【0281】＜マレイミド誘導体Oの物性値＞

IR: 3460 cm^{-1} (OH)、1705 cm^{-1} (C=O)、834 cm^{-1} 、696 cm^{-1} (C=C)

【0282】 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 6.7ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、5.3ppm [s, 2H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}-$]、4.2ppm (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}-$) 4.0ppm (s, 2H, $-\text{O}-\text{H}$)、3.5~3.8ppm (m, $\text{O}-\text{CH}_2-$, $\text{N}-\text{CH}_2-$)、2.3ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-$]、1.6~1.7ppm (m, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-$)、1.2~1.3ppm (m, $-\text{CH}_2-$) 0.7ppm (s, 6H, $-\text{CH}_3$)

【0283】 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): 173ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$]、171ppm [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$]、134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、79.2ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}-$]、65.6ppm、68.8ppm、69.0ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}-$)、3 50

7.6ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$)、33.9ppm [$-\text{CH}_2-$ (C=O)]、32.6~24.4ppm ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$)、20.6ppm ($-\text{CH}_3$)

【0284】元素分析 (CHN):

計算値: C 63.8%、H 6.27%、N 3.81%

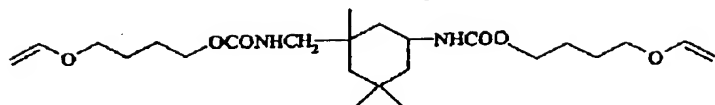
分析値: C 65.3%、H 6.58%、N 3.34%

【0285】GPC (ポリスチレン換算): 数平均分子量780、重量平均分子量850

【0286】(合成例21) 滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量300mlの4つ口フラスコに、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル51.6g、ジブチル錫ジラウレート0.03g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.12g及びp-メトキシフェノール0.018gを仕込み、50℃にて攪拌しながら、イソホロンジイソシアネート48.4gを滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、液温を80℃に上げ、4時間後、赤外線吸収スペクトル(IR)でイソシアネート由来の2,250 cm^{-1} の吸収がなくなったことを確認した上で、反応を終了し、式(18)

【0287】

【化22】



(18)

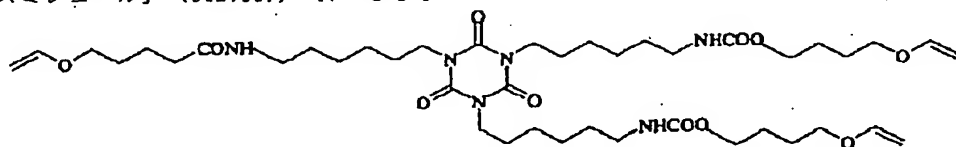
【0288】で表わされるビニルエーテルaの透明粘稠液体100gを得た。

【0289】(合成例22) 滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量300mlの4つ口フラスコに、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル58.5g、ジブチル錫ジラウレート0.03g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.12g及びp-メトキシフェノール0.018gを仕込み、60℃にて攪拌しながら、ヘキサメチレンジイソシアネート三量体(住友バイエルウレタン株式会社製の「スミジュール」(Sumidur) N-350

0)、GPCによるポリスチレン換算値:数平均分子量2,700、重量平均分子量4,700)4.1.5gを滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、液温を80℃に上げ、6時間後、赤外線吸収スペクトル(IR)でイソシアネート由来の2,250cm⁻¹の吸収がなくなったことを確認した上で、反応を終了し、式(19)

【0290】

【化23】



(19)

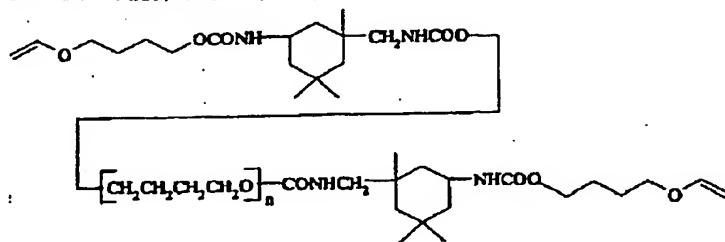
【0291】で表わされるビニルエーテルbの透明粘稠液体100gを得た。

【0292】(合成例23) 滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量300mlの4つ口フラスコに、重量平均分子量1,000のテトラメチレングリコール(保土谷化学株式会社製の「PTGL1000」、GPCによるポリスチレン換算値:数平均分子量2,100、重量平均分子量5,000)34.8g、ジブチル錫ジラウレート0.03g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.4g、p-メトキシフェノール0.1g及び酢酸エチル50gを仕込み、50℃にて攪拌しながら、イ

ソホロンジイソシアネート15.2gを滴下ロートから3時間かけて滴下した。滴下終了後、液温を60℃に上げ、2時間後、NCO%が理論値(5.82%)に達した後、液温を75℃に上げ、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル5.46gを3時間かけて加え、21時間後、赤外線吸収スペクトル(IR)でイソシアネート由来の2,250cm⁻¹の吸収がなくなったことを確認した上で、反応を終了し、式(20)

【0293】

【化24】



(20)

【0294】で表わされるビニルエーテルcの透明粘稠液体55.5gを得た。

【0295】(実施例1~13) 合成例6~18で得たマレイミド誘導体A~Mについて、下記の評価方法に従って紫外線硬化性及び硬化塗膜のゲル分率と鉛筆硬度を評価し、その結果を表1にまとめて示した。

【0296】(1) 紫外線硬化性: ガラス板上に、各硬

化性化合物を硬化後の膜厚が50μmになるように塗布した後、大気中で120W/cm高圧水銀ランプ(アイ・グラフィックス株式会社製)を用いて、ランプ高さ15cm、コンペア速度20m/分の条件で紫外線を照射し、塗膜表面をタックフリーにするために必要な照射回数により、評価した。なお、工業用UVチェッカーUVR-T3.7(株式会社トプコン製)を用いてUV光量を測定

したところ、1回のUV照射量は、 92 mJ/cm^2 であった。

【0297】(2)ゲル分率：上記の硬化条件でランプの下を3回通して塗膜を作製した。ガラス板から剥離した硬化塗膜(重量; W_1)を、メチルエチルケトン中で、 80°C 、3時間還流した後、 100°C で1時間乾燥後に秤量(重量; W_2)し、ゲル分率(%) $=100 \times (W_1 - W_2) / W_1$ を求めた。

【0298】(3)表面硬度：上記のゲル分率の評価と同じ方法で塗膜を作製し、JIS K-5400に基づき、鉛筆硬度を測定した。

【0299】(比較例1) N-tert-ブチルマレイミド(「シンセチック・コミュニケーションズ(Synthetic Communications)」第20巻第1607~1610頁(1990年)に記載の化合物)について、実施例と同一の条件で紫外線を照射したが、10回照射しても液状を維持し、硬化しなかった。

【0300】(比較例2) N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカン(「ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints)」第37巻第348~349頁(1996年)に記載の化合物)を用いて、実施例と同様にして塗膜の作製を試みたが、この化合物

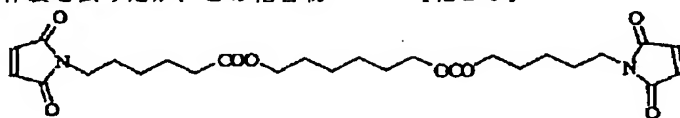
は、室温で固体であり、ガラス上に均一に塗布できなかった。そこで、この化合物をクロロホルム溶液として塗布し、溶媒を蒸発させて黄白色の塗膜を形成した。この塗膜に、実施例と同一の条件で紫外線を照射したが、10回照射しても、塗膜は硬化せず、塗膜のゲル分率は0%であった。

【0301】(比較例3) N-エチルマレイミド(関東化学株式会社製、「ポリマー・レターズ(Polymer Letters)」第6巻第883~888頁(1968年)に記載の化合物)を用いて、実施例と同様にして塗膜の作製を試みたが、この化合物は、室温で固体であり、ガラス上に均一に塗布できなかった。そこで、この化合物をメタノール溶液として塗布し、溶媒を蒸発させて塗膜を形成した。この塗膜は、微粒子からなり、均質な塗膜は形成できなかった。この塗膜に、実施例と同一条件で紫外線を照射したが、硬化しなかった。

【0302】(比較例4) 合成例6において、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、ヘキサジオール2.24gを用いた以外は、合成例6と同様にして、式(21)

【0303】

【化25】



(21)

【0304】で表わされるマレイミド誘導体Pの淡黄色固体8.5gを得た。

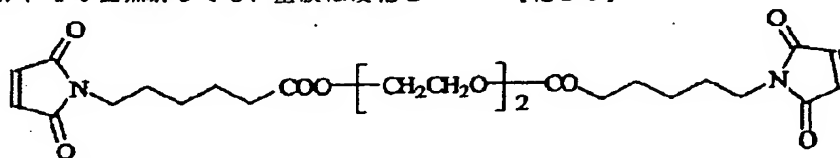
【0305】この化合物は、室温で固体であり、ガラス上に均一に塗布できなかった。そこで、この化合物をクロロホルム溶液として塗布し、溶媒を蒸発させて黄白色の塗膜を形成した。この塗膜に、実施例と同一の条件で紫外線を照射したが、10回照射しても、塗膜は硬化せ

ず、塗膜のゲル分率は0%であった。

【0306】(比較例5) 合成例6において、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、ジエチレングリコール2.1gを用いた以外は合成例6と同様にして、式(22)

【0307】

【化26】



(22)

【0308】で表わされるマレイミド誘導体Qの淡黄色液体8.0gを得た。

【0309】この化合物について、実施例と同一の条件で紫外線を照射したが、6回照射しても内部は液状を維

持し、3回照射したときのゲル分率は36%であった。

【0310】

【表1】

	マレイミド 誘導体	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆硬度
実施例 1	A	1	99.8	4B
実施例 2	B	4	68.5	4B>
実施例 3	C	1	97.5	2B
実施例 4	D	1	99.6	4B>
実施例 5	E	1	99.4	4B
実施例 6	F	2	70.2	4B
実施例 7	G	5	54.2	4B>
実施例 8	H	1	96.8	4B
実施例 9	I	2	90.2	4B
実施例 10	J	2	72.0	4B
実施例 11	K	1	93.2	2B
実施例 12	L	1	97.9	4B
実施例 13	M	1	98.2	4B
比較例 1	NBMI	未硬化	0	—
比較例 2	BMID	未硬化	0	—
比較例 3	EMI	未硬化	0	—
比較例 4	P	未硬化	0	—
比較例 5	Q	7	36.4	—

【0311】表1において、「—」は測定不可能を表す。〈表1中の化合物の説明〉

A～M：合成例6～18で得た一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体

P～Q：比較例4～6で得たマレイミド誘導体

NBMI：N-ブチルマレイミド(シグマアルドリッチジャパン株式会社製)

BMID：N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカン

EMI：N-エチルマレイミド(関東化学株式会社製)

【0312】(実施例14)合成例7で得た式(4)で表わされるマレイミド誘導体Bと、合成例11で得た式(8)で表わされるマレイミド誘導体Fとを、重量比で3：7となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-1)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0313】(実施例15)合成例12で得た式(9)で表わされるマレイミド誘導体Gと、合成例17で得た式(14)で表わされるマレイミド誘導体Lとを、重量比で1：1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-2)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化

性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0314】(実施例16)合成例16で得た式(13)で表わされるマレイミド誘導体Kと、合成例18で得た式(15)で表わされるマレイミド誘導体Mとを、重量比で7：3となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-3)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0315】(実施例17)合成例8で得た式(5)で表わされるマレイミド誘導体Cと、N, N'-1, 12-ドデカメチレンビスマレイミド(「ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints)」第37巻348～349頁(1996年)に記載の化合物)とを、重量比で2：1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-4)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0316】(実施例18)合成例13で得た式(10)で表わされるマレイミド誘導体H、合成例15で得た式(12)で表わされるマレイミド誘導体J及びN-ラウリルマレイミド(大八化学株式会社製の「LM

30

40

50

1」)とを、重量比で4:4:2となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-5)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0317】(実施例19)合成例18で得た式(15)で表わされるマレイミド誘導体Mと、N-ブチルマレイミド(シグマアルドリッチジャパン株式会社製、特開昭61-250064及び特開昭62-64813に実施例に記載の化合物)とを、重量比で2:1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-6)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0318】(実施例20)合成例13で得た式(10)で表わされるマレイミド誘導体Hと、イソブトキシメチルアクリルアミド(笠野興産株式会社製の「ワスマーIBM」)とを、重量比で2:1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-7)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0319】(実施例21)合成例14で得た式(11)で表わされるマレイミド誘導体Iと、イソブトキシメチルアクリルアミド(笠野興産株式会社製の「ワスマーIBM」)とを、重量比で2:1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-8)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0320】(実施例22)合成例16で得た式(13)で表わされるマレイミド誘導体K、合成例7で得た式(4)で表わされるマレイミド誘導体B及びジオクチルマレート(黒金化学株式会社製の「DOM」)とを、重量比で2:2:1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-9)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0321】(実施例23)合成例13で得た式(10)で表わされるマレイミド誘導体H、合成例7で得た式(4)で表わされるマレイミド誘導体B及びジオクチルマレート(黒金化学株式会社製の「DOF」)とを、重量比で2:2:1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-10)を得た。この活性

エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0322】(比較例6)1, 1'-(メチレンジ-4, 1-フェニレン)ビスマレイミド(シグマアルドリッチジャパン株式会社製)と、ジオクチルマレート(黒金化学株式会社製の「DOF」)とを、重量比で3:7となる割合で混合したが、1, 1'-(メチレンジ-4, 1-フェニレン)ビスマレイミドは固体であり、ジオクチルマレートに溶解しなかった。この混合液を攪拌し、分散したところでガラス上に塗布し、実施例1と同一の条件で紫外線を照射したが、10回照射しても塗膜を形成しなかった。

【0323】(比較例7)N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカン(「ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints)」第37巻第348~349頁(1996年)に記載の化合物)と、N-ブチルマレイミド(シグマアルドリッチジャパン株式会社製、特開昭61-250064及び特開昭62-64813の実施例に記載の化合物)とを、重量比で2:1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(B-1)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物に、実施例1と同一の条件で紫外線を照射したが、5回照射しても内部は液状を維持し、3回照射した時点でのゲル分率は42%であった。

【0324】(比較例8)比較例4で得た式(21)で表わされるマレイミド誘導体Pと、イソブトキシメチルアクリルアミド(笠野興産株式会社製の「ワスマーIBM」)とを、重量比で2:1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(B-2)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物に、実施例1と同一の条件で紫外線を照射したが、5回照射しても内部は液状を維持し、3回照射した時点でのゲル分率は23.7%であった。

【0325】(比較例9)比較例5で得た式(22)で表わされるマレイミド誘導体Qと、イソブトキシメチルアクリルアミド(笠野興産株式会社製の「ワスマーIBM」)とを、重量比で2:1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(B-3)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物に、実施例1と同一の条件で紫外線を照射したが、5回照射しても内部は液状を維持し、3回照射した時点でのゲル分率は31.1%であった。

【0326】

【表2】

	一般式(1) の化合物	その他の重 合性化合物	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆硬度
実施例 14	B + F	—	2	92.1	4B
実施例 15	G + L	—	2	94.5	2B
実施例 16	K + M	—	1	98.2	2B
実施例 17	C	DMBM	1	91.2	4B
実施例 18	H + J	LMI	2	82.8	4B
実施例 19	M	NBMI	2	85.5	4B
実施例 20	H	IBM	2	96.4	3B
実施例 21	I	IBM	3	56.6	4B
実施例 22	B + K	DOM	3	67.2	4B>
実施例 23	B + H	DOF	3	67.9	4B>

【0327】＜表2中の化合物の説明＞

B～M：合成例7～18で得た一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体

DMBM：N, N'-1, 12-ドデカメチレンビスマレイミド

LMI：N-ラウリルマレイミド（大八化学株式会社製の「LMI」）

NBMI：N-ブチルマレイミド（シグマアルドリッチジャパン株式会社製）

IBM：イソブトキシメチルアクリルアミド（笠野興産株式会社製の「ワスマーIBM」）

DOM：ジオクチルマレート（黒金化学株式会社製の「DOM」）

DOF：ジオクチルフマレート（黒金化学株式会社製の「DOF」）

【0328】

【表3】

	一般式(1)以外の 重合性化合物	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆硬度
比較例6	MDOBM + DOF	未硬化	0	—
比較例7	4,9DOMI + NBMI	6	42.0	4B>
比較例8	P + IBM	8	23.7	4B>
比較例9	Q + IBM	6	31.1	4B>

【0329】表3において、「—」は、測定不可能を表わす。

＜表3中の化合物の説明＞

P～Q：比較例4～6で得たマレイミド誘導体

MDOBM：1, 1'-(メチレンジ-4, 1-フェニ

レン)ビスマレイミド（シグマアルドリッチジャパン株式会社製）

DOF：ジオクチルフマレート（黒金化学株式会社製の「DOF」）

4,9DOMI：N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 1

2-ビスマレイミドドデカン

NBM I : N-ブチルマレイミド (シグマアルドリッチ
ジャパン株式会社製)

IBM : イソブトキシメチルアクリルアミド (笠野興産
株式会社製の「ワスマー IBM」)

【0330】表1~3に示した結果から、本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物化合物は、光重合開始剤を使用していないにも拘わらず、紫外線の照射のみで容易に硬化し、均一な透明な塗膜を形成した。一方、比較例1~3、6及び7で使用した既知の化合物は、紫外線を照射しても硬化せず、均一な塗膜を形成できないという欠点があることが明らかである。

【0331】また、比較例4及び5で使用した化合物は、本発明の一般式(1)と同様の構造を有するが、連結基R₁が- (CH₂)₄ -及び- (CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂) -であり、いずれも分子量100未満であり、実施例の活性エネルギー線硬化性組成物と比較して、硬化が遅いことが理解できる。また、これらの化合物を用いた比較例8及び9の組成物も、実施例の活性エネルギー線硬化性組成物と比較して、硬化が遅いことが理解できる。

【0332】一方、実施例9及び21で使用した化合物は、連結基R₁が- (CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂) -であり、分子量は118と100以上である。この場合、比較例4、5、8及び9の組成物と比較して、硬化速度が速く、ゲル分率の高い塗膜を与えることが理解できる。

【0333】このように、R₁で示される連結基の分子量が100より大きい場合には優れた活性エネルギー線硬化特性を示すことが明らかであり、本発明の組成物の効果が明白である。

【0334】(実施例24) 合成例6で得たマレイミド誘導体Aと、トリメチロールプロパントリアクリレートのトリ(エチレンオキシド)変性物(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-THE330」)とを、重量比で70:30となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-11)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物(A-11)について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表4に示した。

【0335】(実施例25) 合成例6で得たマレイミド誘導体Aと、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-DPH A」)とを、重量比で30:70となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-12)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物(A-12)について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表4に示した。

【0336】(実施例26) 実施例24において、トリメチロールプロパントリアクリレートのトリ(エチレンオキシド)変性物に代えて、ジシクロペンチニルアクリレート(日立化成株式会社製の「FA-511A」)を用いた以外は、実施例24と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物(A-13)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物(A-13)について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表4に示した。

【0337】(実施例27) 実施例24において、トリメチロールプロパントリアクリレートのトリ(エチレンオキシド)変性物に代えて、イソボルニルアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製の「IBXA」)を用いた以外は、実施例24と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物(A-14)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物(A-14)について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表4に示した。

【0338】(実施例28) 合成例6で得たマレイミド誘導体Aと、変性ビスフェノールAジアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製の「V-5500」)とを、重量比で50:50となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-15)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物(A-15)について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表4に示した。

【0339】(実施例29) 実施例28において、変性ビスフェノールAジアクリレートに代えて、ウレタンジアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製の「V-4200」)を用いた以外は、実施例28と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物(A-16)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物(A-16)について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表4に示した。

【0340】(実施例30) 実施例28において、変性ビスフェノールAジアクリレートに代えて、ポリエステルアクリレート(東亜合成株式会社製の「M-5600」)を用いた以外は、実施例28と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物(A-17)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物(A-17)について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表4に示した。

【0341】(実施例31) 実施例28において、変性ビスフェノールAジアクリレートに代えて、ポリエステルアクリレート(東亜合成株式会社製の「M-8060」)を用いた以外は、実施例28と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物(A-18)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物(A-18)について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率

及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 4 に示した。

【0342】（実施例 32）実施例 24 において、トリメチロールプロパントリアクリレートのトリ（エチレンオキシド）変性物に代えて、トリメチロールプロパントリメタアクリレート（大日本インキ化学工業株式会社製の「ルミキュア（LUMICURE）TMM-300」）を用いた以外は、実施例 24 と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物（A-19）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-19）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 4 に示した。

【0343】（実施例 33）合成例 8 で得たマレイミド誘導体 C と、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製の「KAYARAD-DPH A」）とを、重量比で 50 : 50 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-20）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-20）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0344】（実施例 34）合成例 8 で得たマレイミド誘導体 C と、ポリエチレングリコール 400 ジアクリレート（日本化薬株式会社製の「KAYARAD-PEG 400 DA」）とを、重量比で 70 : 30 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-21）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-21）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0345】（実施例 35）実施例 33 において、マレイミド誘導体 C に代えて、合成例 9 で得たマレイミド誘導体 D を用いた以外は、実施例 33 と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物（A-22）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-22）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0346】（実施例 36）合成例 9 で得たマレイミド誘導体 D と、トリメチロールプロパントリアクリレート（日本化薬株式会社製の「KAYARAD-TMPT A」）とを、重量比で 70 : 30 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-23）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-23）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0347】（実施例 37）実施例 33 において、マレイミド誘導体 C に代えて、合成例 14 で得たマレイミド誘導体 I を用いた以外は、実施例 33 と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物（A-24）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-24）について、

実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0348】（実施例 38）実施例 25 において、マレイミド誘導体 A に代えて、合成例 19 で得たマレイミド誘導体 N を用いた以外は、実施例 25 と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物（A-25）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-25）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0349】（実施例 39）合成例 19 で得たマレイミド誘導体 N と、ヘキサンジオールジアクリレート（日本化薬株式会社製の「KS-HDDA」）とを、重量比で 70 : 30 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-26）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-26）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0350】（実施例 40）実施例 25 において、マレイミド誘導体 A に代えて、合成例 10 で得たマレイミド誘導体 E を用いた以外は、実施例 25 と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物（A-27）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-27）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0351】（実施例 41）実施例 36 において、マレイミド誘導体 D に代えて、合成例 10 で得たマレイミド誘導体 E を用いた以外は、実施例 36 と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物（A-28）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-28）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0352】（実施例 42）合成例 12 で得たマレイミド誘導体 G と、ポリエチレングリコール 400 ジアクリレート（日本化薬株式会社製の「KAYARAD-PEG 400 DA」）とを、重量比で 50 : 50 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-29）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-29）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0353】（実施例 43）実施例 42 において、ポリエチレングリコール 400 ジアクリレートに代えて、ウレタンジアクリレート（大日本インキ化学工業株式会社製の「V-4200」）を用いた以外は、実施例 42 と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物（A-30）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物（A-30）について、実施例 1 と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0354】（比較例 10）N-エチルマレイミド（関

東化学株式会社製、「ポリマー レターズ (Polymer Letters)」第6巻第883～888頁(1968年)に記載の化合物)と、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-DPHA」)とを、重量比で30:70となる割合で配合したが、N-エチルマレイミドは室温で固体であり、室温ではアクリレートに溶解しなかった。そこで、この組成物を60℃に加温することによって、N-エチルマレイミドをアクリレートに溶解し、同温度でガラス上に塗布して実施例1と同一条件で紫外線を照射したが、10回照射しても、塗膜は硬化せず、塗膜のゲル分率は0%であった。

【0355】(比較例11) 比較例10において、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートに代えて、変性ビスフェノールAジアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製の「V-5500」)を用いた以外は、比較例10と同様にして配合したが、N-エチルマレイミドは室温で固体であり、室温ではアクリレートに溶解しなかった。そこで、この組成物を60℃に加温することによって、N-エチルマレイミドをアクリレートに溶解し、同温度でガラス上に塗布して実施例1と同一条件で紫外線を照射したが、10回照射しても、塗膜は硬化せず、塗膜のゲル分率は0%であった。

【0356】(比較例12) N-ヘキシルマレイミドと、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-DPHA」)とを、重量比で50:50となる割合で配合した組成物について、実施例1と同一の条件で紫外線を照射した。しかしながら、この組成物の硬化性は実施例よりも悪く、塗膜のゲル分率も実施例より低かった。

【0357】(比較例13) N-ヘキシルマレイミドと、ポリエチレングリコール400ジアクリレート(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-PEG400DA」)とを、重量比で50:50となる割合で配合した組成物について、実施例1と同一の条件で紫外線を照射した。しかしながら、この組成物の硬化性は実施例よりも悪く、塗膜のゲル分率も実施例より低かった。

【0358】(比較例14) イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド) (「ポリマー プレプリント (Polymer Preprints)」第37巻第348～349

頁(1996年)に記載の化合物)と、ジシクロペンテニルアクリレート(日立化成株式会社製の「FA-511A」)とを、重量比で30:70となる割合で配合したが、イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)は室温で固体であり、室温ではアクリレートに溶解しなかった。この組成物を60℃に加温したが、イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)がアクリレートに溶解せず、ガラス上に均一に塗布できなかった。

10 【0359】(比較例15) N, N'-4, 9-ジオキサー-1, 12-ビスマレイミドドデカン (「ポリマー プレプリント (Polymer Preprints)」第37巻第348～349頁(1996年)に記載の化合物)と、ジシクロペンテニルアクリレート(日立化成株式会社製の「FA-511A」)とを、重量比で50:50となる割合で配合したが、N, N'-4, 9-ジオキサー-1, 12-ビスマレイミドドデカンは室温で固体であり、室温ではアクリレートに溶解しなかった。そこで、この組成物を60℃に加温してN, N'-4, 9-ジオキサー-1, 12-ビスマレイミドドデカンをアクリレートに溶解し、同温度でガラス上に塗布して実施例1と同一条件で紫外線照射した。しかしながら、この組成物の硬化性は実施例よりも悪く、塗膜のゲル分率と鉛筆硬度も実施例より低かった。

20 【0360】(比較例16) 比較例15において、ジシクロペンテニルアクリレートに代えて、ポリエチレングリコール400ジアクリレート(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-PEG400DA」)を用いた以外は、比較例15と同様にして配合したが、N, N'-4, 9-ジオキサー-1, 12-ビスマレイミドドデカンは室温で固体であり、室温ではアクリレートに溶解しなかった。そこで、この組成物を60℃に加温してN, N'-4, 9-ジオキサー-1, 12-ビスマレイミドドデカンをアクリレートに溶解し、同温度でガラス上に塗布して実施例1と同一条件で紫外線照射した。しかしながら、この組成物の硬化性は実施例よりも悪く、塗膜のゲル分率と鉛筆硬度も実施例より低かった。

【0361】

【表4】

	一般式(1)の マレイミド 誘導体	その他の 重合性 化合物	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆 硬度
実施例 2 4	A	THE-330	1	98.9	2B
実施例 2 5	A	DPHA	2	92.8	H
実施例 2 6	A	PA-511A	2	99.4	4B
実施例 2 7	A	IBXA	2	97.8	4B
実施例 2 8	A	V-5500	1	93.6	4B
実施例 2 9	A	V-4200	1	99.0	4B
実施例 3 0	A	M-5600	2	93.4	4B
実施例 3 1	A	M-8060	2	98.8	HB
実施例 3 2	A	TMN-300	2	95.6	4B

	一般式(1)の マレイミド 誘導体	その他の 重合性 化合物	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆 硬度
実施例 33	C	DPHA	2	98.0	2H
実施例 34	C	PEG400-DA	2	99.4	B
実施例 35	D	DPHA	1	96.3	4B
実施例 36	D	TMPTA	2	98.1	4B
実施例 37	I	DPHA	2	82.6	2B
実施例 38	N	DPHA	3	92.8	H
実施例 39	N	KS-HDDA	3	98.3	3B
実施例 40	E	DPHA	2	98.4	H
実施例 41	E	TMPTA	1	98.6	3B
実施例 42	G	PEG400-DA	3	93.7	2B
実施例 43	G	V-4200	1	94.2	HB

【0363】

【表6】

	一般式(1)のマレイミド 誘導体以外の重合性化合物	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆 硬度
比較例 10	EMI + DPHA	10<	0	—
比較例 11	EMI + V-5500	10<	0	—
比較例 12	HMI + DPHA	9	0	—
比較例 13	HMI + PEG400-DA	7	12.5	—
比較例 14	IPBUEMI + FA-511A	—	—	—
比較例 15	4,9DOMI + FA-511A	5	51.9	4B>
比較例 16	4,9DOMI + PEG400-DA	5	45.7	4B>

【0364】表6において、「—」は、測定不可を表わす。

<表4～6中の化合物の説明>

THE-330：トリメチロールプロパントリアクリレ

ートのトリ(エチレンオキシド)変性物(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-THE330」)

DPHA：ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート

(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-DPH

A))

FA-511A: ジシクロペンテニルアクリレート (日立化成株式会社製の「FA-511A」)

IBXA: イソボルニルアクリレート (大阪有機化学工業株式会社製の「IBXA」)

V-5500: 変性ビスフェノールAジアクリレート (大日本インキ化学工業株式会社製の「V-5500」)

PEG400-DA: ポリエチレングリコール400ジアクリレート (日本化薬株式会社製の「KAYARAD-PEG400DA」)

V-4200: ウレタンジアクリレート (大日本インキ化学工業株式会社製の「V-4200」)

M-5600: ポリエステルアクリレート (東亜合成株式会社製の「M-5600」)

M-8060: ポリエステルアクリレート (東亜合成株式会社製の「M-8060」)

TMM-300: トリメチロールプロパントリメタアクリレート (大日本インキ化学工業株式会社製の「ルミキュア (LUMICURE) TMM-300」)

【0365】TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート (日本化薬株式会社製の「KAYARAD-TMPTA」)

KS-HDDA: ヘキサンジオールジアクリレート (日本化薬株式会社製の「KS-HDDA」)

EMI: N-エチルマレイミド (関東化学株式会社製)

HMI: N-ヘキシルマレイミド

IPBUBMI: イソホロンビスウレタンビス (N-エチルマレイミド)

4,9DOMI: N, N'-4,9-ジオキサ-1,12-ビスマレイミドドデカン

【0366】表4~6に示した結果から、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合開始剤を使用していないにも係わらず、紫外線照射で容易に硬化し、均一で透明な塗膜を形成できることが理解できる。一方、比較例10~16で使用した組成物は、室温では相溶しない、紫外線を照射しても硬化性が悪い、均一な塗膜を形成できない、などの欠点があることが理解できる。

【0367】(実施例44) 合成例6で得た式(3)で表わされるマレイミド誘導体Aと、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア (Rapi-Cure) CHVE」) とを、重量比で0.876:0.134となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-31) を得た。

【0368】アクリル板上に、硬化性組成物 (A-31) を硬化後の膜厚が100 μ mになるように塗布した後、大気中で80W/cm²高圧水銀ランプ (アイ・グラフィックス株式会社製) を用いて、ランプ高さ15cm、コンベア速度40m/分の条件で紫外線を照射し、塗膜表

面をタックフリーにするために必要な照射回数により、評価し、その結果を表8に示した。なお、工業用UVチェックーUVR-T37 (株式会社トプコン製) を用いて紫外線の光量を測定したところ、1回の紫外線照射量は、32mJ/cm²であった。また、実施例1と同様にして、硬化塗膜のゲル分率と鉛筆硬度を評価し、その結果を表7に示した。

【0369】(実施例45) 合成例6で得た式(3)で表わされるマレイミド誘導体Aと、合成例21で得た式(18)で表わされるビニルエーテルaとを、重量比で0.754:0.246となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-32) を得た。

【0370】実施例44において、硬化性組成物 (A-31) に代えて、硬化性組成物 (A-32) を用いた以外は、実施例44と同様にして評価し、その結果を表7に示した。

【0371】(実施例46) 合成例6で得た式(3)で表わされるマレイミド誘導体Aと、合成例23で得た式(20)で表わされるビニルエーテルcとを、重量比で0.453:0.547となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-33) を得た。

【0372】実施例44において、硬化性組成物 (A-31) に代えて、硬化性組成物 (A-33) を用いた以外は、実施例44と同様にして評価し、その結果を表7に示した。

【0373】(実施例47) 合成例9で得た式(6)で表わされるマレイミド誘導体Dと、合成例21で得た式(18)で表わされるビニルエーテルaとを、重量比で0.834:0.166となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-34) を得た。

【0374】実施例44において、硬化性組成物 (A-31) に代えて、硬化性組成物 (A-34) を用いた以外は、実施例44と同様にして評価し、その結果を表7に示した。

【0375】(実施例48) 合成例14で得た式(11)で表わされるマレイミド誘導体Iと、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア (Rapi-Cure) CHVE」) とを、重量比で0.776:0.234となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-35) を得た。

【0376】実施例44において、硬化性組成物 (A-31) に代えて、硬化性組成物 (A-35) を用いた以外は、実施例44と同様にして評価し、その結果を表7に示した。

【0377】(比較例17) N-lerl-ブチルマレイミド (TBM1: 「シンセチック コミュニケーションズ (Synth. Comm.)」第20巻第1607~1610頁 (1990年) に記載の化合物) と4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の

「ラビーキュア (Rapi-Cure) HBVE」) とを、重量比で 0.569 : 0.431 となる割合で混合して、組成物 (B-4) を得た。

【0378】実施例 44 において、硬化性組成物 (A-31) に代えて、硬化性組成物 (B-4) を用いた以外は、実施例 44 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても液状を維持し、硬化しなかった。

【0379】(比較例 18) N-ヘキシルマレイミド (HMI; 「ポリメリック マテリアルズ サイエンス アンド エンジニアリング (Polym. Mater. Sci. Eng.)」第 72 巻第 470~472 頁 (1995 年) に記載の化合物) と 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア (Rapi-Cure) HBVE」) とを、重量比で 0.609 : 0.391 となる割合で混合して、組成物 (B-5) を得た。

【0380】実施例 44 において、硬化性組成物 (A-31) に代えて、硬化性組成物 (B-5) を用いた以外は、実施例 44 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても均一な膜を形成せず、硬化性の評価を行なうことができなかった。

【0381】(比較例 19) N-ヘキシルマレイミドとシクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア (Rapi-Cure) CHVE」) とを、重量比で 0.649 : 0.351 となる割合で混合して、組成物 (B-6) を得た。

【0382】実施例 44 において、硬化性組成物 (A-31) に代えて、硬化性組成物 (B-6) を用いた以外は、実施例 44 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても均一な膜を形成せず、硬化性の評価を行なうことができなかった。

【0383】(実施例 49) 合成例 13 で得た式 (10) で表わされるマレイミド誘導体 H と、トリメチロールプロパントリビニルエーテル (シグマアルドリッチジャパン株式会社製) とを、重量比で 0.818 : 0.182 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-36) を得た。

【0384】アクリル板上に、硬化性組成物 (A-36) を、硬化後の膜厚が 50 μm になるように塗布した後、大気中で 80 W/cm² 高圧水銀ランプ (アイ・グラフィックス株式会社製) を用いて、ランプ高さ 15 cm、コンベア速度 40 m/分の条件で紫外線を照射し、塗膜表面をタックフリーにするために必要な照射回数により、

評価し、その結果を表 9 に示した。なお、工業用 UV チェッカー UV R-T37 (株式会社トプコン製) を用いて紫外線の光量を測定したところ、1 回の紫外線照射量は、32 mJ/cm² であった。また、実施例 1 と同様にして、硬化塗膜のゲル分率と鉛筆硬度を評価し、その結果を表 8 に示した。

【0385】(実施例 50) 合成例 16 で得た式 (13) で表わされるマレイミド誘導体 K と、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア (Rapi-Cure) CHVE」) とを、重量比で 0.734 : 0.266 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-37) を得た。

【0386】実施例 49 において、硬化性組成物 (A-36) に代えて、硬化性組成物 (A-37) を用いた以外は、実施例 49 と同様にして評価し、その結果を表 8 に示した。

【0387】(実施例 51) 合成例 18 で得た式 (15) で表わされるマレイミド誘導体 M と、合成例 22 で得た式 (19) で表わされるビニルエーテル b とを、重量比で 0.622 : 0.378 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-38) を得た。

【0388】実施例 49 において、硬化性組成物 (A-36) に代えて、硬化性組成物 (A-38) を用いた以外は、実施例 49 と同様にして評価し、その結果を表 8 に示した。

【0389】(比較例 20) 実施例 49 において、硬化性組成物 (A-36) に代えて、比較例 17 で得た硬化性組成物 (B-4) を用いた以外は、実施例 49 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても液状を維持し、硬化しなかった。

【0390】(比較例 21) 実施例 49 において、硬化性組成物 (A-36) に代えて、比較例 18 で得た硬化性組成物 (B-5) を用いた以外は、実施例 49 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても均一な膜を形成せず、硬化性の評価を行うことができなかった。

【0391】(比較例 22) 実施例 49 において、硬化性組成物 (A-36) に代えて、比較例 19 で得た硬化性組成物 (B-6) を用いた以外は、実施例 49 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても均一な膜を形成せず、硬化性の評価を行うことができなかった。

【0392】

【表 7】

	マレイミド 誘導体	ビニルエー テル誘導体	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆硬度
実施例44	A	CHVE	2	95.9	4B>
実施例45	A	a	2	94.3	4B>
実施例46	A	c	2	91.9	4B>
実施例47	D	a	3	81.6	4B>
実施例48	I	CHVE	2	74.9	4B>
比較例17	TBMI	HBVE	未硬化	—	—
比較例18	HMI	HBVE	膜を形成せず	—	—
比較例19	HMI	CHVE	膜を形成せず	—	—

【0393】

【表8】

	マレイミド 誘導体	ビニルエー テル誘導体	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆硬度
実施例49	H	TMPTV	2	91.2	4B>
実施例50	K	CHVE	1	96.5	F
実施例51	M	b	1	99.5	3B
比較例20	TBMI	HBVE	未硬化	—	—
比較例21	HMI	HBVE	膜を形成せず	—	—
比較例22	HMI	CHVE	膜を形成せず	—	—

【0394】表7及び表8において、「—」は、測定不可能を表わす。

【0395】＜表7～8中の化合物の説明＞

A～M：合成例6～18で得た一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体a～c：合成例21～23で得たビニルエーテル

CHVE：シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル（アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア（Rapi-Cure）CHVE」）

HBVE：4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア（Rapi-Cure）HBVE」）

TBMI：N-ter1-ブチルマレイミド

HMI：N-ヘキシルマレイミド

TMPTV：トリメチロールプロアントリビニルエーテル（シグマアルドリッチジャパン株式会社製）

【0396】表7及び表8に示した結果から、本発明の硬化性組成物は、光重合開始剤を使用していないにも係らず、紫外線照射で容易に硬化し、均一で透明な塗膜を形成していることが理解できる。一方、比較例17～22で使用した既知のマレイミド系化合物とビニルエーテル基を有する化合物を含有する組成物は、紫外線を照射しても硬化せず、均一な塗膜を形成できないという欠点があることが理解できる。

【0397】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化組成物

は、光重合開始剤の不在下であっても通常の光照射量で
硬化し、しかも、高いゲル分率の塗膜を形成することが
できる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 勝治

千葉県佐倉市染井野 5 - 2 1 - 2